

## 明 細 書

### 重合体および重合体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、突起部を含む重合体(所謂ポリマーブラシも含む)、および、超臨界流体または亜臨界流体を使用して突起部を含む重合体を製造する方法に関する。さらに、本発明は、基材上に突起部を含む重合体を有する構造体に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、その特異な形態から、ポリマーブラシが注目されている。ポリマーブラシとは、固体表面に末端が固定化(化学結合や吸着)された高分子鎖が固体表面に垂直方向に伸張された構造をとっているものである。高分子鎖の延伸の程度はグラフト密度に強く依存する。
- [0003] ポリマーブラシは、通常、表面グラフト重合、特に表面開始リビングラジカル重合によって固体表面に高分子鎖をグラフトさせることにより得られる。
- [0004] 例えば、特開2001-131208号公報には、1以上の、基材から遠位にラジカル生成部位を有するフリーラジカルイニシエーターが共有結合している基材を提供する工程と、該共有結合した基材を、該イニシエーターのラジカル生成部位からのフリーラジカル重合を促進する条件下で、モノマーと接触させて重合性ブラシを形成する工程とを包含する、重合性ブラシ基材の調製方法が開示されている。
- [0005] また、特開2002-145971号公報には、表面開始リビングラジカル重合によりポリマーブラシを製造する方法が記載されている。表面開始リビングラジカル重合とは、具体的には、まず固体表面に重合開始剤を Langmuir-Blodgett (LB) 法あるいは化学吸着法により固定化し、次いでリビングラジカル重合(ATRP法)により高分子鎖(グラフト鎖)を固体表面に成長させるものである。この公報には、表面開始リビングラジカル重合によって、長さで長さ分布の規制された高分子鎖を従来にない高い表面密度で基体表面に成長されることが可能とされ、その高いグラフト密度のため、溶媒で膨潤させることで伸び切り鎖長にも匹敵する膜厚を与え、真の意味での“ポリマーブラシ”状態がはじめて実現されていると記載されている。また、この公報には、表面

開始による従来のラジカル重合では、一旦生成したラジカルは不可逆停止するまで成長し順次グラフト鎖を生成するため、先に成長したグラフト鎖の立体障害のためその近傍へのグラフト化を妨げられるのに対して、本系では重合がリビング的に進行、すなわち、すべてのグラフト鎖がほぼ均等に成長するため、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されたことも、高いグラフト密度が得られた要因と考えられるとも記載されている。

- [0006] そして、上記特開2002-145971号公報には、このような表面開始リビングラジカル重合により得られる、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合により膜厚方向に化学組成が多層構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体が開示されている。さらに、この公報には、基体表面に配設された分子の重合開始部(重合開始基)が、膜面方向で所定パターンで不活性化された後に、不活性化されていない重合開始部がグラフト重合されてグラフトポリマー層が所定のパターンで配設されていることを特徴とするナノ構造機能体も開示されている。
- [0007] また、辻井敬亘著“ポリマーブラシの新展開”「未来材料」第3巻、第2号、p.48-55にも、表面開始リビングラジカル重合により得られる高密度(濃厚)ポリマーブラシについて詳細に記載されている。
- [0008] ポリマーブラシに関しては、以下の通り、様々な用途への応用が検討されている。
- [0009] 上記特開2001-131208号公報には、得られるポリマーブラシがペプチド、ポリヌクレオチドまたは有機低分子のアレイの固相合成において有用であると記載されている。
- [0010] 上記特開2002-145971号公報には、開示されているナノ構造機能体が外部刺激応答性の複合粒子や複合素子、多機能センサー等として有用なものであると記載されている。
- [0011] また、特開2001-158813号公報には、ポリマーブラシのコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の表面改質への応用について記載されている。さらに、この公報には、ポリマーブラシの腎臓の透析膜、血液貯蔵袋、ペースメーカーの導線、血管移植片、傷治療の包帯、眼帯、薬剤送達パッチ、心臓バルブ、移植用血管、カテーテ

ル、人工器官、ランゲルハルス島への応用についても記載されている。

[0012] 特表2002-504842号公報には、ポリマーブラシのステントへの応用について記載されている。

[0013] 特表2002-535450号公報には、核酸分子の検出方法(DNAセンサー等)や、試料から核酸、(多)糖または(ポリ)ペプチドあるいはそれらの複合体、抗体等の化合物を精製するための方法へのポリマーブラシの応用について記載されている。さらに、上記公報には、ポリマーブラシのアフィニティーマトリックスとしての使用、センサーチップとしての使用、オリゴまたはポリマーの形成のための、好ましくは核酸またはペプチド合成のための開始分子の固定化のための使用や、電場での分子、好ましくは生体分子の分離におけるゲルとしての使用についても記載されている。

[0014] また、ポリマーブラシとは異なるが、A. K. GEIM et al., "Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair", Nature materials, Vol.2, July 2003, p.461-463 には、二次加工により形成された、角錐状(毛状)のポリイミドの高密度のアレイについて記載されている。具体的には、厚さ5  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムをシリコン基板上に形成し、アルミニウムマスクを用いた酸素プラズマエッチングにより、ポリイミドフィルムにアルミニウムパターンを転写して、例えば、直径0.6  $\mu\text{m}$ 、高さ2.0  $\mu\text{m}$ の角錐状のポリイミドのアレイを形成している。この文献には、このものが高い粘着性を持つことも記載されている。

[0015] なお、これら、従来のポリマーブラシは、良溶媒中でのみ高分子鎖(グラフト鎖)が伸びきった構造をとることが可能であり、乾燥状態または貧溶媒中では、高分子鎖(グラフト鎖)が倒れた構造や、折り畳まれた構造をしている。

[0016] ところで、超臨界流体は、密度は液体に近く、粘度および拡散係数は気体に近い流体であり、気体の拡散性と液体の物質溶解性とを併せ持っているため、反応溶媒として様々な効果を有している。

[0017] 従来、超臨界流体は、その溶解力を利用して、ホップエキスを香料の抽出、コーヒーやタバコからの脱カフェインなど、有効成分の抽出分離、不要成分の抽出除去などに利用されている。例えば、超臨界二酸化炭素を利用したカフェインレスコーヒーの製造が、1970年代後半頃から工業的に行われている。

- [0018] また、近年、超臨界流体は、ポリマーからの未反応モノマーの除去や、アルコールの濃縮・脱水など、化学原料、製品等の不純物除去、濃縮にも利用されている。さらには、セラミックの脱バインダー、半導体や機械部品の洗浄・乾燥などにも利用されている。例えば、特開平7-149721号公報には、製造時に用いられた芳香族炭化水素溶媒などの不純物を含有するエーテルイミド系ビスマレイミド化合物を、圧力60気圧以上かつ温度20℃以上の超臨界状態あるいは超臨界状態に近い状態の二酸化炭素と接触させる不純物の抽出除去処理に付すことを特徴とするビスマレイミド化合物の精製方法が開示されている。
- [0019] その他にも、超臨界流体は、シリカ等のひげ状微粒子の製造など、急激膨張(RESS法)による微粒子化、薄膜化、微細繊維化に利用されており、また、シリカエアロゲルの強度付加(表面コーティング)など、貧溶媒化(GAS法)による微粒子化、薄膜化にも利用されている。例えば、特開平8-104830号公報には、塗料用高分子固体原料を製造するための重合工程における高分子重合反応溶液を、二酸化炭素および極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする塗料用微粒子の製造方法が開示されている。
- [0020] ところで、従来、塗料用微粒子などの重合体は、重合反応速度の制御や重合生成物のハンドリング等の点から、多量の有機溶媒を用いる溶液重合法などにより製造されている。しかし、溶液重合法では、重合体は溶媒を半分程度含む溶液状態で生成されるため、重合後、得られた重合体溶液から溶媒を除去し、乾燥する脱溶剤工程が必要であり、工程が煩雑である。また、脱溶剤工程において揮散する有機溶剤の処理にも課題がある。
- [0021] これに対し、近年、溶媒として超臨界流体、特に超臨界二酸化炭素を用いて、重合体を製造する試みがなされている。超臨界二酸化炭素を溶媒として用いる場合、重合後に溶媒の除去および乾燥を行う必要がなく、工程を簡略化でき、コストを下げるができる。また、有機溶媒を用いない点で、環境面での負荷も小さい。しかも、二酸化炭素は、有機溶媒と比べて、容易に回収、再利用することができる。さらには、多くの場合、重合体と単量体とでは二酸化炭素に対する溶解度に差があるため、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いることにより、生成物である重合体に含まれる未反

応の単量体は少なくなり、より高純度な重合体を製造することができる。

- [0022] 超臨界流体を使用した重合体の製造方法としては、例えば、特表平7-505429号公報に、フルオロモノマーを、超臨界二酸化炭素を含んでなる溶剤中に可溶化する工程と、該溶剤中でフルオロモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で熱重合し、フルオロポリマーを製造する工程とを有するフルオロポリマーの製造方法が開示されている。
- [0023] 特開2000-26509号公報には、開始剤としてジメチル(2,2'-アゾビスイソブチレート)を用い、少なくとも1つのフッ素化モノマーを超臨界二酸化炭素中で熱重合させるフルオロポリマーの製造方法が開示されている。
- [0024] 特開2002-327003号公報には、超臨界二酸化炭素を重合溶媒として、フッ化アルキル基含有(メタ)アクリレートを20質量%以上含有するラジカル重合可能な単量体成分を熱重合するフッ化アルキル基含有重合体の製造方法が開示されている。
- [0025] 特開2001-151802号公報には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体組成物を、超臨界二酸化炭素中で、熱ラジカル重合させて高分子微粉体とする高分子微粉体の製造方法が開示されている。
- [0026] 特開2002-179707号公報には、超臨界二酸化炭素中において、超臨界二酸化炭素に実質的に可溶な、特定の構造を有する重合体であるラジカル重合開始剤により、メタクリル酸メチル等の単量体を熱重合する高分子微粒子の製造方法が開示されている。
- [0027] また、特開2002-128808号公報には、ドコサン酸やミリスチン酸など、特定の非重合性分散剤の存在下、超臨界二酸化炭素中で、メタクリル酸メチルやスチレン等の重合性単量体を熱ラジカル重合する重合体の製造方法が開示されている。
- [0028] 小林正範ら著“超臨界二酸化炭素を用いたビニルモノマーの分散重合”「色材」第75巻、第8号、p.371-377、2002年には、超臨界二酸化炭素を溶媒とした重合反応により得られたポリ(1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロデシルアクリレート)およびポリ(1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロデシルメタクリレート)を界面活性剤として用い、超臨界二酸化炭素を溶媒として種々のアクリル系モノマーの分散重合を行うことが記載されている。

[0029] 以上のように、超臨界二酸化炭素などの超臨界流体中で単量体を熱重合する重合体の製造方法については既に検討されているが、超臨界流体中で単量体を光重合する重合体の製造方法は知られていない。

#### 発明の開示

[0030] 本発明の目的は、径に対して高さが大きく、しかも高さが高い突起部を含む重合体を提供することにある。さらに本発明の目的は、重合体の機能を追加するための添加成分を含有する、突起部を含む重合体を提供することにある。さらに本発明の目的は、このような突起部を含む重合体を簡便に製造できる方法を提供することにある。

[0031] 本発明は、超臨界流体中または亜臨界流体中において、活性エネルギー線の照射により、不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を含む1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、突起部を含む重合体を製造することを特徴とする重合体の製造方法である。

[0032] さらに本発明は、超臨界流体中または亜臨界流体中において、1種以上の、重合体の機能を追加するための添加成分の存在下、活性エネルギー線の照射により、不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を含む1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記添加成分を含有する、突起部を含む重合体を製造することを特徴とする重合体の製造方法である。

[0033] さらに本発明は、突起部の高さが、その突起部の径の0.1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10nm以上である突起部を含む重合体である。

[0034] さらに本発明は、1種以上の、重合体の機能を追加するための添加成分を含有する、突起部を含む重合体である。

[0035] ここで、「突起部を含む重合体」とは、突起状の重合体、あるいは、1個以上の突起を有する重合体のことをいう。突起状の重合体の場合は、その重合体そのものを「突起部」といい、1個以上の突起を有する重合体の場合は、突起を「突起部」という。「突起部を含む重合体」には所謂ポリマーブラシも含まれるが、これに限定されるものではない。例えば、重合体から成るフィルムまたはプレートであってその表面に複数の突起を有するものや、重合体からなる突起物自体も本発明に含まれる。

[0036] また、突起部の径(基材表面に対して平行方向の突起部の長さ)が一定でない場

合、突起部の底面の最も長い径(長径あるいは長辺)を径という。

- [0037] 本発明の方法によれば、径に対して高さが大きく、しかも、高さが高い突起部を含む重合体を簡便に製造することができる。得られる突起部を含む重合体は、例えば、突起部の高さが径の0.1倍以上、さらには径の1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10nm以上、さらには1  $\mu$  m以上である。このように、径に対して高さが大きく、しかも、高さが高い突起部を含む重合体は、従来、得られていなかった。また、本発明の方法を、重合体の機能を追加するための添加成分の存在下に行う場合は、添加成分を含有する突起部を含む重合体を簡便に製造することができる。
- [0038] 本発明の方法において、重合する光重合性重合前駆体(以下、「重合前駆体」ともいう。)および必要に応じて使用する添加成分は適宜選択することができる。また、重合反応時の圧力および/または温度を変化させることにより、重合前駆体および添加成分の溶媒(超臨界流体または亜臨界流体)に対する溶解度を変化させることができるので、重合圧力および重合温度を制御することにより、得られる突起部を含む重合体の組成を制御することができる。そのため、本発明の製造方法によれば、様々な物性や機能を有する突起部を含む重合体を得ることができる。
- [0039] さらに、重合する重合前駆体および含有させる添加成分の組成を重合中に変化させることにより、あるいは、重合中に圧力および温度の少なくとも一方を変動させること等により、得られる突起部を含む重合体の組成を例えば膜厚方向(基材表面に対して垂直方向)に変化させることも可能である。
- [0040] 本発明の突起部を含む重合体は、その特異な形態と相俟って、従来のポリマーブラシの用途を始め、様々な用途への適用が期待され、また、新規な機能構造体の実現も期待される。
- [0041] 例えば、突起部の高さが突起部の径の0.1倍以上であり、かつ突起部の高さが10nm以上である本発明の重合体は、重合体の組成に関わらず、高い撥水性を有するものである。したがって、撥水化処理に多用されているPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素系樹脂と同等の撥水性を付与することができる。
- [0042] また、本発明の方法によれば、超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に、突起部を含む重合体を形成できる。特に、

活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより重合前駆体を光重合し、活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に、突起部を含む重合体を簡便に形成できる。さらには、活性エネルギー線を、マスクパターンを介して基材に照射することにより、活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に突起部を含む重合体を簡便に形成できる。すなわち、例えば、基材上に所望の微細パターンを有する添加成分を含有する突起部を含む重合体を形成することができるのである。

[0043] さらに、添加成分が1種以上の有機金属錯体である本発明の突起部を含む重合体を焼成することにより、焼成前の突起部を含む重合体の形状がほぼ維持された、特異的な微細構造を有する金属および／または金属酸化物を主成分とする膜（以下「金属膜」ともいう）を簡便に形成することもできる。

[0044] さらに、添加成分が1種以上の有機金属錯体である本発明の突起部を含む重合体を還元処理することにより、有機金属錯体を金属に、金属の種類によっては金属酸化物にして、金属および／または金属酸化物を含有する、突起部を含む重合体を簡便に形成することもできる。

#### 図面の簡単な説明

[0045] [図1]本発明の製造方法を実施するために用いる製造装置の一例の概略構成図である。

[図2]本発明の製造方法を実施するために用いる製造装置の一例の概略構成図である。

[図3]上側の写真は実施例1で得られた突起部を含む重合体のSEM写真であり、下側の写真は実施例1で得られた突起部を含む重合体のXMA Pt像である。

[図4]実施例1で得られた金属Pt膜のSEM写真である。

[図5]実施例5で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。

[図6]実施例6で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。

[図7]実施例7で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。



[図8]参考例1で得られた重合体膜のSEM写真である。

[図9]参考例1で得られた重合体膜の模式的断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0046] 本発明の方法では、重合溶媒として超臨界流体または亜臨界流体を用いる。

[0047] 超臨界流体とは、温度、圧力ともに臨界点を越えた状態、すなわち臨界温度以上で臨界圧力以上の状態にある流体をいう。臨界温度および臨界圧力は物質固有の値である。例えば、二酸化炭素の臨界温度は30.9℃、臨界圧力は7.38MPaである。メタノールの臨界温度は239.4℃、臨界圧力は8.09MPaである。水の臨界温度は374.1℃、臨界圧力は22.12MPaである。亜臨界流体とは、超臨界流体と同様の作用効果が得られる流体であり、通常、ケルビン単位で温度が臨界温度の0.65倍以上であり、かつ、圧力が臨界圧力の0.65倍以上である流体をいう。

[0048] 超臨界流体または亜臨界流体は、重合前駆体の溶解度などに応じて適宜選択することができる。超臨界流体または亜臨界流体としては、例えば、二酸化炭素、水、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、メタノール等のアルコール、アンモニア、フロン、一酸化炭素などが挙げられる。さらには、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの無機ガスも挙げられる。これらの超臨界流体または亜臨界流体は2種以上の混合物とすることもできる。中でも、比較的低温、低圧力で超臨界状態または亜臨界状態になる点から、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素が好ましい。

[0049] 超臨界流体または亜臨界流体の使用量は、重合前駆体や反応条件などに応じて適宜決めることができる。例えば、重合前駆体の仕込み濃度は1質量%〜70質量%程度とすることができる。

[0050] なお、本発明においては、超臨界流体または亜臨界流体を反応場とするが、他の液体あるいは気体が存在していてもよい。

[0051] 本発明において、超臨界流体相中または亜臨界流体相中の重合前駆体、あるいは任意成分である添加成分や光重合開始剤の濃度を高める目的で、溶質である重合前駆体、添加成分または光重合開始剤の溶解を助ける助溶媒(エントレーナー)を用いてもよい。

[0052] エントレーナーは、用いる超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体などに応じ

て適宜選択することができる。超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、エントレーナーとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ヘキサン、オクタン、酢酸、酢酸エチル、アセトン、水、アセトニトリル、ジクロロメタンなどが挙げられる。エントレーナーは1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。エントレーナーの使用量は適宜決めることができる。

[0053] 重合反応時の圧力(重合圧力)は、重合溶媒である超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体、目的とする重合体の特性などに応じて適宜決めることができる。重合圧力は、流体の臨界圧力の0.65倍以上であることが好ましく、臨界圧力以上であることがより好ましい。超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、重合圧力は5MPa以上が好ましく、7MPa以上がより好ましく、臨界圧力である7.4MPa以上が特に好ましい。重合圧力がこの範囲であれば、より良好に重合反応が進行し、より高品質の重合体を得られる。重合圧力の上限は特に限定されないが、装置の耐圧性などの点から、通常、150MPa以下の範囲に設定できる。重合圧力は重合開始から終了まで一定圧に保ってもよく、また、重合の進行に伴って昇圧あるいは降圧する等、重合中に圧力を変動させてもよい。

[0054] 重合反応時の温度(重合温度)は、重合溶媒である超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体、目的とする重合体の特性などに応じて適宜決めることができる。重合温度は、流体の臨界温度の0.65倍以上であることが好ましく、臨界温度以上であることがより好ましい。超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、重合温度は20℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、臨界温度である31℃以上が特に好ましい。重合温度がこの範囲であれば、より良好に重合反応が進行し、より高品質の重合体を得られる。重合温度の上限は特に限定されないが、通常、250℃以下の範囲に設定できる。重合温度は重合開始から終了まで一定温度に保ってもよく、また、重合中に温度を変動させてもよい。

[0055] 具体的には、圧力5MPa以上、温度20℃以上の二酸化炭素中において重合前駆体を光重合することが好ましく、さらに、圧力7MPa以上、温度30℃以上の二酸化炭素中において重合前駆体を光重合することが好ましい。

[0056] 超臨界流体または亜臨界流体は圧力および温度によって密度や極性を変化させ

ることができる。これにより、重合前駆体および任意成分である添加成分の溶媒(超臨界流体または亜臨界流体)に対する溶解度を変化させることができる。したがって、例えば、添加成分を使用する場合や、2種以上の重合前駆体を使用する場合は、重合圧力および重合温度を制御することにより、得られる重合体の組成を制御することができる。また、重合中に圧力および温度の少なくとも一方を変動させることにより、得られる重合体の組成を、例えば、基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。

[0057] 本発明の方法においては、上述のような超臨界流体中または亜臨界流体中において、1種以上の重合前駆体(単量体など)、及び必要に応じて、1種以上の添加成分や光重合開始剤との存在下、活性エネルギー線の照射により光重合を行う。ここで、不飽和結合を1個有する重合前駆体のみを重合しても網目構造にはならず、硬化しない。硬化するためには、不飽和結合を2個以上有する重合前駆体が必要である。従って、本発明では、重合する重合前駆体には、不飽和結合を2個以上有する化合物である光硬化性化合物を1種以上含有させる。

[0058] 照射する活性エネルギー線は、重合前駆体や光重合開始剤などに応じて適宜決めることができる。活性エネルギー線としては、波長10〜380nmの紫外線、波長380〜780nmの可視光線、波長780nm(0.78  $\mu$ m)〜2.5  $\mu$ mの近赤外線などが挙げられる。多くの場合、活性エネルギー線としては、波長500nm以下の紫外線または可視光線、さらには波長420nm以下の紫外線または可視光線が用いられ、特に波長380nm以下の紫外線、さらには波長330nm以下の紫外線が用いられる。

[0059] 活性エネルギー線は単一波長のもの、あるいは、分光分布(発光分布)においてそのピークが1つであるものでなくてもよく、上記の波長の光が含まれていればどのような分光分布を有するものであってもよい。

[0060] 活性エネルギー線照射に用いられるランプ類(光源)は、一般に使用されているものが使用でき、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、水銀-キセノン灯、タンガス灯、水素ランプ、重水素ランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、UVレーザー(波長:351nm〜364nm)に発振線を持つレーザー、ヘリウム・カドミニ

ウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザーなどが挙げられる。

[0061] 活性エネルギー線の照射量(積算光量)は、所望の重合体の重合度や、突起部を含む重合体の突起部の高さなどに応じて適宜決めることができる。活性エネルギー線の照射量は、例えば、 $0.5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ とすることができ、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましく、また、 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。

[0062] 活性エネルギー線の照射量は、  
活性エネルギー線の照射量( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) =  
$$\text{活性エネルギー線の強度}(\text{W}/\text{cm}^2) \times \text{照射時間}(\text{sec})$$
  
で定義される。

[0063] 活性エネルギー線の照射量の調節は、照射時間、ランプ出力などによって行うことができる。

[0064] 活性エネルギー線の強度は適宜決めることができ、例えば、 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{テラW}/\text{cm}^2$ ( $\text{TW}/\text{cm}^2$ )とすることができる。活性エネルギー線の照射時間は、その強度に合わせて、所望の照射量が得られるように決めればよい。

[0065] 本発明においては、超臨界流体中または亜臨界流体中に、重合前駆体と、必要に応じて添加成分やナノ粒子(平均粒子径が例えば100nm以下の超微粒子)とを好ましくは均一に溶解・分散させた後、活性エネルギー線を照射して光重合を行う。ナノ粒子としては、例えば、ナノカーボン、CdSeなどが挙げられる。これにより、添加成分やナノ粒子が均一に分散した突起部を含む重合体を生成することができる。また、必要に応じて、他の添加剤を配合することもできる。

[0066] 重合前駆体は、溶媒である超臨界流体または亜臨界流体に溶解し、光重合性を有するものであれば特に制限されない。重合前駆体は、その一部が超臨界流体または亜臨界流体に溶解している状態で重合することもできる。また、重合前駆体はモノマー、オリゴマーあるいはポリマーであってもよい。なお前述の通り、本発明においては、重合前駆体として、不飽和結合を2個以上有する化合物である光硬化性化合物を用いる。重合前駆体として、光硬化性化合物と共に、不飽和結合を1個有する重合前駆体を用いることもできる。

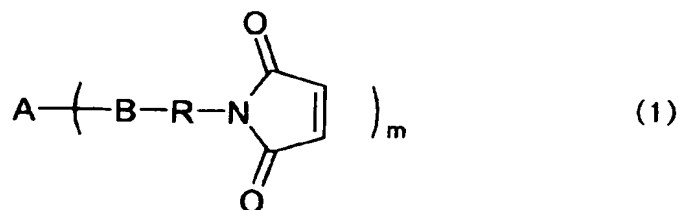
[0067] 重合前駆体としては、例えば、置換基を有していてもよいマレイミド基、置換基を有

していてもよい(メタ)アクリロイル基、置換基を有していてもよい環状エーテル構造、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいビニレン基、置換基を有していてもよいスチリル基およびアジド基からなる群より選ばれる1種以上のものを有する化合物が挙げられる。ここで、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基を意味する。これらの基を2つ以上有する場合、同一の基のみを有していてもよく、また、異なる基を有していてもよい。置換基は、重合反応を阻害しないものであれば特に制限されず、例えば、炭素数12以下の炭化水素基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基などが挙げられる。

[0068] 重合前駆体としては、光重合開始剤非存在下で光重合する化合物である自発光重合性化合物が好ましい。

[0069] 自発光重合性化合物である重合前駆体としては、例えば、マレイミド基を少なくとも2つ有するマレイミド系化合物が好ましい。具体的には、下記一般式(1)で表されるマレイミド系化合物が挙げられる。

[0070] [化1]



(式中、Aは、置換基を有していてもよい炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭化水素基がエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合およびカーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた分子量40〜100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基、(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基、(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基、あるいは、(ポリ)カーボネート連結鎖または(ポリ)カーボネート残基を表す。Bはエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合を表す。Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。mは2〜6の整数を表す。ただし、BおよびRは全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

- [0071] 一般式(1)中のmは、単独で硬化膜を形成する点から、2～6の整数であることが好ましい。
- [0072] 一般式(1)中のRとしては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基が好ましい。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。また、アリールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、主鎖にアリール基またはシクロアルキル基を有していてもよく、また、分枝鎖にアリール基またはシクロアルキル基を有していてもよい。Rとしては、硬化性の点から、炭素数1～5の直鎖アルキレン基または炭素数1～5の分岐アルキレン基が好ましい。
- [0073] 一般式(1)中のRの具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などの直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチレン基などの分岐アルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基などの主鎖または側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基などの主鎖または側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基；などが挙げられる。
- [0074] 一般式(1)中のAは、置換基を有していてもよい炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭化水素基がエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合およびカーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた分子量40～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基(A-1)、(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基(A-2)、(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基(A-3)あるいは(ポリ)カーボネート連結鎖または(ポリ)カーボネート残基(A-4

)を表す。Aは、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であってもよい。

[0075] 一般式(1)中のAが置換基を有していてもよい炭化水素基である場合、その具体例としては、例えば、Rの具体例として挙げた炭化水素基が挙げられる。

[0076] さらに一般式(1)中のAとしては、

(A-1) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールから構成される連結鎖または残基;

(A-2-1) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールから構成される連結鎖または残基;

(A-2-2) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、ジ-,トリ-,ペンター-,ヘキサ-カルボン酸(以下、ポリカルボン酸と略記する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖または残基;

(A-2-3) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合およびエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと、ポリカルボン酸とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖または残基;

(A-5) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量100〜40,000の(ポリ)エポキシ

ドを開環して得られる連結鎖または残基;

(A-3-1) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖または残基;

(A-3-2) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと、有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖または残基;

(A-4) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40〜100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールの炭酸エステルから構成される連結鎖または残基;  
などが挙げられる。

[0077] なお、(A-2-1)、(A-2-2)および(A-2-3)を一般式(1)でいう(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基(A-2)とする。(A-3-1)および(A-3-2)を一般式(1)でいう(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基(A-3)とする。

[0078] 上記の連結鎖または残基(A-1)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類;エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物またはテトラヒドロフラン変性物;などが挙げられる。中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、上記の連結鎖また



は残基(A-1)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールなどの炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物などが挙げられる。

[0079] 上記の連結鎖または残基(A-2-1)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、あるいは、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類の $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物;アジピン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールなどのポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール;テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールなどのポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオール;ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸などのジカルボン酸とのエステル化物;グリセリンなどの多価水酸基含有化合物と、脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドなどの多価水酸基含有化合物などが挙げられる。

[0080] 上記の連結鎖または残基(A-2-2)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル

酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのポリカルボン酸と、上記(A-1)で示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルなどが挙げられる。

[0081] 上記の連結鎖または残基(A-2-3)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのジ-、トリ-、ペンター、ヘキサ-カルボン酸と、上記(A-2)に示した(ポリ)エステル(ポリ)オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルが挙げられる。

[0082] 上記の連結鎖または残基(A-5)を構成する(ポリ)エポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロルヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと(メチル)エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸またはピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの脂

肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールとのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンなどの脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0083] 上記連結鎖または残基(A-3)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの2量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチレン)シクロヘキサンなどの脂環式ジイソシアネートなどのポリイソシアネートと、(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのウレタン化反応によって得られる(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネート等が挙げられる。

[0084] ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物またはテトラヒドロフラン変性物；などが挙げられる。中でも、ア

ルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールなどの炭化水素系ポリオール類;ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物などが挙げられる。

[0085] 上記の連結鎖または残基(A-3-1)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、連結鎖または残基(A-1)で挙げたポリイソシアネートと、(ポリ)エステル(ポリ)オールとのウレタン化で得られる(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートなどが挙げられる。

[0086] ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類の $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物;アジピン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールなどのポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール;テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールなどのポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオール;ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸などのジカルボン酸とのエステル化物;グリセリンなどの多価水酸基含有化合物と、脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドなどの多価水酸基含有化合物などが挙げられる。

[0087] 上記の連結鎖または残基(A-4)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、

例えば、連結鎖または残基(A-1)で挙げた(ポリ)エーテル(ポリ)オールなどが挙げられる。

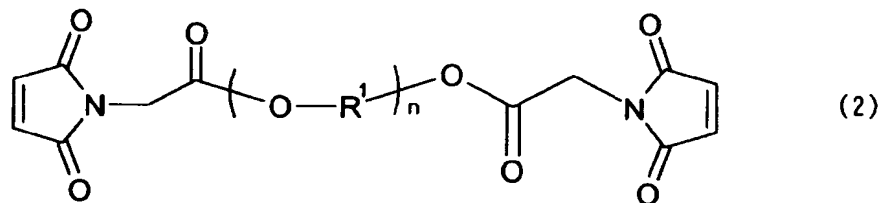
[0088] (ポリ)エーテル(ポリ)オールとの炭酸エステル化に用いる化合物としては、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、フォスゲンなどが挙げられる。また、エポキシドと二酸化炭素との交互重合によってもポリカーボネート化することができる。

[0089] これらの中でも、一般式(1)中のAとしては、炭素数2〜24の直鎖アルキレン基、炭素数2〜24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2〜24のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基およびアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基が、エーテル結合およびエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた分子量100〜100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基(A-1)あるいは(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基(A-2)が好ましく、炭素数2〜24の直鎖アルキレン基、炭素数2〜24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2〜24のアルキレン基および／またはアリール基を含む繰り返し単位からなる分子量100〜100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基(A-1)、あるいは、炭素数2〜24の直鎖アルキレン基、炭素数2〜24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2〜24のアルキレン基および／またはアリール基を含む繰り返し単位からなる分子量100〜100,000の(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基(A-2)がより好ましい。

[0090] 一般式(1)で表されるマレイミド系化合物としては、硬化性の点から、Rは炭素数1〜5のアルキレン基であり、Bは-COO-または-OCO-で表されるエステル結合であり、Aは炭素数2〜6の直鎖アルキレン基、炭素数2〜6の分枝アルキレン基または水酸基を有する炭素数2〜6のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる分子量100〜1,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基(A-1)であるマレイミド系化合物が好ましい。

[0091] このようなマレイミド系化合物として、例えば、下記一般式(2)で表されるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルが挙げられる。

[0092] [化2]



(式中、 $R^1$ はアルキレン基を表し、 $n$ は1～1,000の整数である。)

[0093] 一般式(1)で表わされるマレイミド系化合物は、例えば、カルボキシル基を有するマレイミド化合物と、カルボキシル基と反応する化合物とから公知の方法により合成することができる。カルボキシル基と反応する化合物としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合および／またはエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～1,000,000の2～6官能のポリオールまたはポリエポキシドなどが挙げられる。

[0094] また、一般式(1)で表わされるマレイミド系化合物は、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と、ヒドロキシル基と反応する化合物とから、公知の方法により合成することができる。ヒドロキシル基と反応する化合物としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合および／またはエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～1,000,000の1分子中に2～6個のカルボキシル基、エーテル結合またはエステル結合を有するジ-、トリ-、ペンター、ヘキサーカルボン酸、(ポリ)イソシアネート、炭酸エステルまたはホスゲンなどが挙げられる。

[0095] 重合前駆体としては、その他に、以下のような化合物が挙げられる。

[0096] マレイミド基を1つ有する化合物としては、例えば、メチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-tert-ブチルフェニル)マレイミド、*N*-(2-フルオロフェニル)マレイミド、*N*-(2-クロロフェニル)マレイミド、*N*-(2-ブロモフェニル)マレイミド、*N*-(2-ヨードフェニル)マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-ラウリル

マレイミド、N,N'-メチレンビス(N-フェニル)モノマレイミド、ヒドロキシメチルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、2-エチルカーボネートエチルマレイミド、2-イソプロピルウレタンエチルマレイミド、2-アクリロイルエチルマレイミド、アセトキシエチルマレイミド、アミノフェニルマレイミド、N-(2-CF<sub>3</sub>-フェニル)マレイミド、N-(4-CF<sub>3</sub>-フェニル)マレイミド、N-(2-CF<sub>3</sub>-フェニル)メチルマレイミド、N-(2-ブromo-3,5-CF<sub>3</sub>-フェニル)マレイミドなどが挙げられる。

- [0097] マレイミド基を2つ以上有する化合物としては、例えば、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ビフェニルビスマレイミド、N,N'-3,3'-ビフェニルビスマレイミド、N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-メチレンビス(3-クロロ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-(2,2'-ジエチル-6,6'-ジメチル-4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミド、N,N'-1,2-フェニレンビスマレイミド、N,N'-1,3-フェニレンビスマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンビスマレイミド、2,2'-ビス(4-N-マレイミドフェニル)プロパン、2,2'-ビス[4-(4-N-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-tert-ブチル-5-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス(4-N-マレイミド-2-メチル-5-エチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-N-マレイミド-2,5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-N-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-4-マレイミドフェニル)メタン、m-ジ-N-マレイミドベンゼン、2,6-ビス[2-(4-マレイミドフェニル)プロピル]ベンゼン、N,N'-2,4-トルイレンビスマレイミド、N,N'-2,6-トルイレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルフィドビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルスルフィドビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルケトンビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルケトンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニル-1,1-プロパン

ビスマレイミド、N,N'-3,3-ジフェニル-1,1-プロパンビスマレイミド、3,3'-ジメチル-N,N'-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、3,3'-ジメチル-N,N'-4,4'-ビフェニルビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシベンゼン、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブロモ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-プロピル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-イソプロピル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メトキシ-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]ブタン、3,3-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ペンタン、4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、N,N'-p-ベンゾフェノンビスマレイミド、N,N'-d-デカメチレンビスマレイミド、N,N'-m-キシリレンビスマレイミド、N,N'-p-キシリレンビスマレイミド、N,N'-1,3-ビスメチレンシクロヘ



キサンビスマレイミド、N,N'-1,4-ビスメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、N,N'-2,4-トリレンビスマレイミド、N,N'-2,6-トリレンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルエタンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジテトラヒドロフェニル)ビスマレイミド、N,N'-(3-エチル)-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-(3,3-ジメチル)-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-(3,3-ジエチル)-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-(3,3-ジクロロ)-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-トリジンビスマレイミド、N,N'-イソホロンビスマレイミド、N,N'-p,p'-ジフェニルジメチルシリルビスマレイミド、N,N'-ベンゾフェノンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N,N'-ナフタレンビスマレイミド、N,N'-4,4-(1,1-ジフェニル-シクロヘキサン)ビスマレイミド、N,N'-3,5-(1,2,4-トリアゾール)ビスマレイミド、N,N'-ピリジン-2,6-ジイルビスマレイミド、N,N'-5-メトキシ-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,2-ビス(2-マレイミドエトキシ)エタン、1,3-ビス(3-マレイミドプロポキシ)プロパン、N,N'-4,4-ジフェニルメタン-ビス-ジメチルマレイミド、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-ジメチルマレイミド、N,N'-4,4'-(ジフェニルエーテル)-ビス-ジメチルマレイミド、N,N'-4,4'-(ジフェニルスルホン)-ビス-ジメチルマレイミド、トリエチレングリコールビスカーボネートビスエチルマレイミド、イソホロンビスウレタンビスエチルマレイミド、ビスエチルマレイミドカーボネート、4,9-ジオキサ-1,12ドデカンビスマレイミド、ビスプロピルマレイミド、ドデカンN,N'-ビスマレイミド、N-(2,4,6-イソプロピル-3-マロイミドフェニル)マレイミドなどが挙げられる。

[0098] また、3,4,4'-トリアミノジフェニルメタン、トリアミノフェノールなどと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド系化合物や、トリス-(4-アミノフェニル)-ホスフェートあるいはトリス-(4-アミノフェニル)-チオホスフェートと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド系化合物も挙げられる。

[0099] また、含フッ素ビスマレイミド系化合物としては、例えば、2,2'-ビス(4-マレイミドフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-マレイミド-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-

ビス[3,5-ジメチル-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ジブromo-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ビスマレイミド-5,5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3,3'-ジフルオロ-5,5'-ビスマレイミドビフェニル、3,3'-ビスマレイミド-5,5'-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾフェノン、3,3'-ジフルオロ-5,5'-ビスマレイミドベンゾフェノン、1,3-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゼン、1,4-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゼン、1,3-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-フルオロフェノキシ)-5-フルオロベンゼン、1,3-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェノキシ)-5-フルオロベンゼン、3,5-ビス[3-マレイミドフェノキシ]ベンゾトリフルオリド、3,5-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゾトリフルオリド、ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)エーテル、ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]エーテル、ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)スルフィド、ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]スルフィド、ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)スルホン、ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]スルホン、1,3-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。

[0100] また、マレイミド系化合物としては、マレイミド基を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。

[0101] このオリゴマーの種類は特に制限されず、例えば、上記のマレイミド系化合物とポリアミン類とのマイケル付加反応により得られるもの、マレイン酸類および／または無水マレイン酸類とジアミンとを反応させて得られるものなどが挙げられる。また、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる末端無水物基を有するポリイミド前駆体と、エポキシ樹脂とマレイミド基含有モノカルボン酸との反応物であるマレイミ

ド化合物などの水酸基含有マレイミド化合物とを反応させて得られるものや、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる末端無水物基を有するポリイミド前駆体と、エポキシ樹脂とマレイミド基含有モノカルボン酸との反応物であるマレイミド化合物などの水酸基含有マレイミド化合物と、ポリオール化合物とを反応させて得られるものなどが挙げられる。

[0102] さらに、マレイミド基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

[0103] (メタ)アクリロイル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ラウリルトリデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸セチルステアリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸メチロールアミド等の(メタ)アクリル酸アミド類；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ブチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の反応性アクリル系モノマー類；ジ(メタ)アクリル酸エチレン、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸デカエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ブチレン、(メタ)アクリル酸アリル、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ)アクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等の架橋性ア

クリル系モノマー類;ジエチレングリコール変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリル化合物などが挙げられる。

[0104] その他に、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピオン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0105] また、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレートジシクロペンテノキシプロピル(メタ)アクリレートなど、ジエチレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルの(メタ)アクリル酸エステル、オリゴオキシエチレンまたはオリゴプロピレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルの(メタ)アクリル酸エステルなど、ジシクロペンテニルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルモノフマレートまたはジフマレートなど、3,9-ビス(1,1-ビスメチル-2-オキシエチル)-スピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(1,1-ビスメチル-2-オキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(2-オキシエチル)-スピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(2-オキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどのモノ、ジ(メタ)アクリレート、あるいは、これらのスピログリコールのエチレンオキシドまたはプロピレンオキ

シド付加重合体のモノ、ジ(メタ)アクリレート、または、これらのモノ(メタ)アクリレートのメチルエーテル、1-アザビスクロ[2,2,2]-3-オクテニル(メタ)アクリレート、ビスクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボキシルモノアリルエステルなど、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0106] また、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。

[0107] このオリゴマーの種類は特に制限されず、例えば、オリゴエチレングリコール、エポキシ樹脂オリゴマー、ポリエステル樹脂オリゴマー、ポリアミド樹脂オリゴマー、ウレタン樹脂オリゴマー、オリゴビニルアルコール、フェノール樹脂オリゴマーなどが挙げられる。

[0108] これらの具体例としては、エポキシ樹脂オリゴマーのアクリル酸エステル(例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルジアクリレート)、エポキシ樹脂オリゴマーとアクリル酸とメチルテトラヒドロフタル酸無水物との反応生成物、エポキシ樹脂オリゴマーと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、エポキシ樹脂オリゴマーとジグリシジルエーテルとジアリルアミンとの反応生成物、グリシジルジアクリレートと無水フタル酸との開環共重合エステル、メタクリル酸二量体とポリオールとのエステル、アクリル酸と無水フタル酸とプロピレンオキシドとから得られるポリエステル、オリゴエチレングリコールと無水マレイン酸とグリシジルメタクリレートとの反応生成物、オリゴビニルアルコールとN-メチロールアクリルアミドとの反応生成物、オリゴビニルアルコールを無水コハク酸でエステル化した後にグリシジルメタクリレートを付加させたもの、ピロメリット酸二無水物のジアリルエステル化物にp,p'-ジアミノジフェニルを反応させて得られるオリゴマー、エチレン-無水マレイン酸共重合体とアリルアミンとの反応生成物、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、これにさらにグリシジルメタクリレートを反応させたもの、ウレタン結合を介してオリゴオキシアルキレンセグメントまたは飽和オリゴエステルセグメントあるいはその両方が連結し、両末端にアクリロイル基またはメタクロイル基を有するウレタン系オリゴマー、末端アクリル変性イソプレンゴムまたはブタジエンゴムなどが挙げられる。

- [0109] また、(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーの具体例としては、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO変成(メタ)アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。
- [0110] また、少なくともいずれか一方の末端ケイ素に、(メタ)アクリロイル基あるいは(メタ)アクリロイル基を含む基が1つ以上結合している(メタ)アクリロイル基含有シリコーンオリゴマーも挙げられる。シリコーンオリゴマー自身の構造としては、例えば、炭素数2以上のアルキルシロキサン構造単位、アリールシロキサン構造単位またはアラルキルシロキサン構造単位のいずれか1つ以上を含むものが挙げられる。
- [0111] さらに、(メタ)アクリロイル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。
- [0112] 環状エーテル構造を1つ以上有する化合物としては、2-12個の炭素と1-6個の酸素とを含む環状エーテル構造、特には-O-を含む橋かけ構造を1つ以上有する含環状エーテル化合物が挙げられる。より具体的には、グリシジル基などのエポキシ環を有する化合物が挙げられる。
- [0113] 環状エーテル構造を1つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。
- [0114] また、環状エーテル構造を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。
- [0115] 環状エーテル構造を有するオリゴマーとしては、例えば、オリゴエチレングリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。
- [0116] さらに、これらの環状エーテル構造を有する基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポ

キシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

[0117] アルケニル基を1つ以上有する化合物としては、ビニル基および／またはアリル基を1つ以上有する化合物が挙げられる。アルケニル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、ポリビニルケイ皮酸エステル類などが挙げられる。

[0118] さらに、アルケニル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

[0119] ビニレン基を1つ以上有する化合物としては、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、不飽和ポリエステルなどが挙げられる。また、ビニレン基を1つ以上有する化合物として、シンナミル基( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ )あるいはシンナミリデン基( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ )を1つ以上有する化合物も挙げられる。このような化合物としては、例えば、ポリビニルシンナメートが挙げられる。ポリビニルシンナメートは、例えば、ポリビニルアルコールに $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COCl}$ を反応させることによって得ることができる。

[0120] さらに、ビニレン基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

[0121] スチリル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレンなどが挙げられる。また、ポリビニルベンザルアセトフェノン類、ポリビニルスチリルピリジン類などが挙げ

られる。

- [0122] さらに、スチリル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。
- [0123] アジド基を1つ以上有する化合物としては、例えば、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンジル)メチルシクロヘキサノンなどが挙げられる。
- [0124] さらに、アジド基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。
- [0125] また、上記のようなモノマーと共重合可能なモノマーとして、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物類；塩化ビニルおよび塩化ビニリデン等のハロゲン含有ビニル化合物類；酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニル等の有機酸基含有ビニル化合物類；エチレン、マレイン酸およびイタコン酸等の反応性単量体類；アクリル変性シリコーン類；クロロエチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチリデンノルボルネン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレート等の架橋性共重合モノマー類などが挙げられる。
- [0126] 以上のような重合前駆体は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0127] また、重合中に、重合する重合前駆体の組成を変化させること等により、得られる重合体の組成を、例えば、基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。
- [0128] 本発明の製造方法において、重合体の機能を追加するための添加成分は特に制限されず、有機物であっても、無機物であってもよい。使用する添加成分は、所望の重合体の組成や物性などに応じて適宜選択することができる。添加成分により追加される機能としては、例えば、吸着機能、分離機能、触媒機能、薬効機能などが挙げら



れるが、これらに限定されるものではない。

[0129] 添加成分は、少なくともその一部が超臨界流体または亜臨界流体に溶解している状態で光重合を行うものであることが好ましいが、超臨界流体中または亜臨界流体中に分散している状態で光重合を行うものであってもよい。

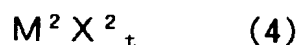
[0130] 添加成分としては、例えば、金属を含む化合物(錯体も含む)が挙げられる。金属を含む化合物として、例えば、下記一般式(3)で表されるもの、下記一般式(4)で表されるもの、下記一般式(5)で表されるもの、下記一般式(6)で表されるもの、下記一般式(7)で表されるもの、下記一般式(8)で表されるものが挙げられる。

[0131] [化3]



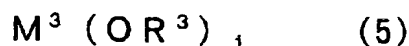
(式中、 $M^1$ は金属元素を表し、 $X^1$ はO、S、 $SO_4$ または $PO_4$ を表す。 $p$ と $q$ とは、 $M^1$ と $X^1$ との比率を表し、金属元素 $M^1$ の価数によって決定される値である。ただし、 $X^1$ が2個以上ある場合、 $X^1$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

[0132] [化4]



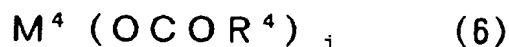
(式中、 $M^2$ は金属元素を表し、 $X^2$ はF、Cl、Br、I、CN、 $NO_3$ 、 $ClO_4$ または $NR^{01}R^{02}R^{03}R^{04}$ (ここで、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ は、それぞれ独立に、水素、炭化水素基または $CF_3$ を表す。 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ は同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。また、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ は、フタロシアニンなどの多価配位子であってもよい。)を表す。 $t$ は、 $M^2$ と $X^2$ との比率を表し、金属元素 $M^2$ の価数によって決定される値である。ただし、 $X^2$ が2個以上ある場合、 $X^2$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

[0133] [化5]



(式中、 $M^3$ は金属元素を表し、 $R^3$ は水素、炭化水素基または $CF_3$ を表す。 $i$ は、 $M^3$ と( $OR^3$ )との比率を表し、金属元素 $M^3$ の価数によって決定される値である。ただし、( $OR^3$ )が2個以上ある場合、 $R^3$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

[0134] [化6]



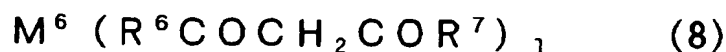
(式中、 $M^4$ は金属元素を表し、 $R^4$ は水素、炭化水素基または $CF_3$ を表す。 $j$ は、 $M^4$ と( $OCOR^4$ )との比率を表し、金属元素 $M^4$ の価数によって決定される値である。ただし、( $OCOR^4$ )が2個以上ある場合、 $R^4$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

[0135] [化7]



(式中、 $M^5$ は金属元素を表し、 $R^5$ は水素、炭化水素基または $CF_3$ を表す。 $k$ は、 $M^5$ と( $OSO_3R^5$ )との比率を表し、金属元素 $M^5$ の価数によって決定される値である。ただし、( $OSO_3R^5$ )が2個以上ある場合、 $R^5$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

[0136] [化8]



(式中、 $M^6$ は金属元素を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ は、それぞれ独立に、水素、炭化水素基または $CF_3$ を表す。 $l$ は、 $M^6$ と( $R^6COCH_2COR^7$ )との比率を表し、金属元素 $M^6$ の価数によ

って決定される値である。ただし、 $(R^6COCH_2COR^7)$ が2個以上ある場合、 $R^6$ 、 $R^7$ は全て同じである必要はなく、2種以上が混在するものであってもよい。)

- [0137] なお、上記式(3)中のpおよびq、上記式(4)中のt、上記式(5)中のi、上記式(6)中のj、上記式(7)中のk、上記式(8)中のlは、上記の通り、金属元素の価数によって決定され、例えば、上記式(3)中の $M^1$ がa価の金属である場合、 $(p, q) = (1, a/2)$ であり、また、例えば、上記式(4)中の $M^2$ がb価の金属である場合、 $t=b$ である。
- [0138] 上記式(3)中の $M^1$ 、上記式(4)中の $M^2$ 、上記式(5)中の $M^3$ 、上記式(6)中の $M^4$ 、上記式(7)中の $M^5$ 、上記式(8)中の $M^6$ としては、特に限定されないが、例えば、ニッケル(Ni)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、インジウム(In)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、スズ(Sn)、タングステン(W)、アルミニウム(Al)等が好ましい。上記式(3)中の $M^1$ 、上記式(4)中の $M^2$ 、上記式(5)中の $M^3$ 、上記式(6)中の $M^4$ 、上記式(7)中の $M^5$ 、上記式(8)中の $M^6$ は2種以上であってもよい。すなわち、上記の金属元素から成る合金であってもよい。
- [0139] 上記式(3)、上記式(4)、上記式(5)、上記式(6)、上記式(7)、および、上記式(8)において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されないが、1〜50が好ましい。これらの炭化水素基としては、例えば、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式-脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族-脂肪族炭化水素基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。
- [0140] 炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、エチルブチル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチルヘプチル基、n-ノニル基、イソノニル基、1-メチルオクチル基、エチルヘプチル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、n-ウンデシル基、1,1-ジメチルノニル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、さらには、エチレンやプロピレン、ブチレンの重合物あるいはそれらの共重合物より成る基など

が挙げられる。

[0141] また、上記の金属化合物中に含まれる金属の含有率、すなわち、上記式(3)中のpおよびq、上記式(4)中のt、上記式(5)中のi、上記式(6)中のj、上記式(7)中のk、上記式(8)中のlは、特に限定されない。

[0142] より具体的に説明すると、添加成分としては、例えば、有機白金錯体、有機パラジウム錯体などの有機金属錯体が挙げられる。

[0143] 有機白金錯体は特に制限されず、例えば、白金-アルキル錯体、白金-オレフィン錯体、白金-アレーン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体などが挙げられる。有機白金錯体として、具体的には、 $\text{Pt}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{COD})\text{Et}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH})_2(\text{PPh})_3$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh})_3$ 、 $\text{Pt}(\text{PMe})_3$ 、 $\text{Pt}(\text{PEt})_3$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu})_3$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OEt})_3]_3$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_3$ などが挙げられる。ただし、ここでCODは1,5-シクロオクタジエンを表し、Meはメチルを表し、Etはエチルを表し、Buはブチルを表し、Phはフェニルを表す。

[0144] 有機パラジウム錯体は特に制限されず、例えば、 $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{Me})_3]_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PBu})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh})_3$ などが挙げられる。また、 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ なども挙げられる。ただし、ここでacacはアセチルアセトナトを表す。

[0145] 添加成分である有機金属錯体としては、その他に、有機ルテニウム錯体、有機コバルト錯体、有機ロジウム錯体、有機イリジウム錯体、有機ニッケル錯体などが挙げられる。なお、これらの錯体も、どのような配位子を有するものであってもよい。

[0146] 添加成分として有機金属錯体を含有する場合、製造された突起部を含む重合体を焼成して金属化することもできる。その場合は、添加成分として配位子が炭化水素である有機金属錯体を用いることが好ましい。

[0147] また、添加成分として、種々の薬効成分、例えば、公知の血行促進剤、抗炎症剤、消炎鎮痛剤、抗酸化剤、抗ヒスタミン剤、殺菌剤、抗生物質、ステロイド剤などの有機化合物も挙げられる。

[0148] また、添加成分として、他の樹脂成分、ゴム成分、充填剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、核剤、染料、顔料なども挙げられる。

- [0149] 以上のような、重合体の機能を追加するための添加成分は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0150] また、重合中に、添加成分の組成や量を変化させること等により、得られる重合体の組成を、例えば、基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。
- [0151] 重合体の機能を追加するための添加成分の使用量は、所望の重合体の組成や物性などに応じて適宜決めることができる。添加成分の使用量は、例えば、重合する重合前駆体100重量部に対して0.001〜100重量部程度とすることができる。通常、添加成分の使用量は、重合する重合前駆体100重量部に対して0.1重量部以上が好ましく、また、重合する重合前駆体100重量部に対して50重量部以下が好ましい。
- [0152] 自発光重合性化合物以外の重合前駆体を重合する場合、光重合開始剤が必要である。光重合開始剤としては、超臨界流体または亜臨界流体あるいは重合前駆体に溶解するものであれば特に制限されず、用いる超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体などに応じて適宜決めることができる。
- [0153] 光重合開始剤としては、例えば、ジメチル(2,2'-アゾビスイソブチレート)、ジエチル(2,2'-アゾビスイソブチレート)などのジアルキル(2,2'-アゾビスイソブチレート)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤;tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等の過酸化物系開始剤などが挙げられる。
- [0154] その他の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類;2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノンなどが挙げられる。

- [0155] 光重合開始剤としては、さらに、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、キサントン、チオキサントン、アントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、アセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレート、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の有機過酸化化合物；ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライド等のジフェニルハロニウム塩；四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルム等の有機ハロゲン化合物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2,4,6-トリス(トリクロメチル)-1,3,5-トリアジンベンズアントロン等の複素環式および多環式化合物；1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等のアゾ化合物；ヨーロッパ特許152377号公報に記載の鉄-アレン錯体(Iron-Arene Complex)；特開昭63-221110号公報に記載のチタノセン化合物などが挙げられる。
- [0156] 以上のような光重合開始剤は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0157] 光重合開始剤の使用量は適宜決めることができ、例えば、重合前駆体100質量部に対して0.1〜30質量部程度とすることができる。
- [0158] また、必要に応じて、上記の光重合開始剤と光重合開始助剤(増感剤)とを併用することができる。光重合開始助剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどが挙げられる。
- [0159] 本発明においては、製造される重合体や光重合開始剤と相互作用性を有する分光増感剤を使用することができる。分光増感剤としては、例えば、チオキサニン系、キサニン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系などの色素類が挙げられる。なお、ここでいう「相互作用」には、励起された分光増感剤から、製造される重合体および／または光重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動などが含まれる。

- [0160] 次に、図面を参照しながら、本発明の重合体の製造方法の一実施形態を説明する。図1に、製造装置の一例の概略構成図を示す。1は二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素供給用ポンプ、3は高温・高圧状態を維持できる反応器、4は温度制御手段、5は活性エネルギー線を入射するための窓(例えば石英窓)、5'は窓(例えば石英窓)、6は光源、7は減圧弁、8は活性エネルギー線を透過する基材(活性エネルギー線透過基材)、9はマグネチックスターラー、10は攪拌子(回転子)である。なお、窓5'は設けなくてもかまわない。
- [0161] まず、反応器3に設けられた活性エネルギー線透過性の窓5の内側に、活性エネルギー線透過基材8を配置する。活性エネルギー線透過基材8は、重合反応時、活性エネルギー線の入射面である窓5側の面が超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素に曝されるように配置する。活性エネルギー線透過基材8は窓5に接するように配置しなくてもよく、活性エネルギー線透過フィルム等の配置用部材を介在させることもできる。
- [0162] 活性エネルギー線透過基材8の固定方法は特に制限されず、例えば、窓を反応器壁の凹部の底に設け、そこに基材を押し込んで窓に密着させる方法、窓枠に基材を留め具で装着する方法などが挙げられる。また、窓を取り外し可能な構成とし、窓そのものを基材とすることも可能である。
- [0163] 基材としては活性エネルギー線を透過するものであれば特に制限されず、例えば、透明樹脂あるいは半透明樹脂、透明あるいは半透明のガラス、ITO(インジウムスズ酸化物)等の金属酸化物や金属などが挙げられる。基材の材質は、形成する重合体の組成なども考慮して選択される。例えば、ビスマレイミド系の重合体を形成する場合、基材が石英ガラスであれば形成される重合体の密着性は低く、容易に剥がすことができる。一方、基材がPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムであれば密着性が高い重合体が形成される。また、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)等のコーティング材料を塗布した基材を使用することもできる。
- [0164] なお、基材は、任意の形状のものを使用することができる。超臨界流体または亜臨界流体に溶解した重合前駆体は、均一に基材界面に分布した状態で重合し、突起

部を含む重合体を生成する。そのため、微細な凹凸構造や深い凹凸構造を有する基材上にでも、均一に突起部を含む重合体を形成することが可能である。

[0165] また、基材8が配置される活性エネルギー線を入射するための窓5、あるいは、その上に設けられる配置用部材は、突起部を含む重合体を形成する基材の形状や、所望の突起部を含む重合体の形状に合わせてその形状を決めることができる。

[0166] 反応器3内に活性エネルギー線透過基材8を配置した後、重合前駆体と必要に応じて添加成分や光重合開始剤を反応器3に入れる。また、重合前駆体や添加成分が液体である場合は、重合前駆体、添加成分、光重合開始剤を、ポンプにより、それらの貯溜槽から反応器3へと供給することもできる。2種以上の重合前駆体を用いる場合、あるいは重合前駆体と添加成分とを用いる場合は、それらを予め混合してから反応器3へと供給することもできるし、それぞれ別々に反応器3へと供給することもできる。重合前駆体、添加成分、光重合開始剤は、予め加熱器により重合温度に調整した後、反応器3へと供給することもできる。

[0167] 一方、二酸化炭素は、ポンプ2により、二酸化炭素ボンベ1から反応器3へと供給される。二酸化炭素は、予め加熱器により重合温度に調整した後、反応器3へと供給することもできる。

[0168] 反応器3内の圧力は、供給する二酸化炭素の量により重合圧力に調整する。一方、反応器3内の温度は、ヒーター等の温度制御手段4により重合温度に調整する。反応器3内の圧力の調整と反応器3内の温度の調整とは同時に行うこともでき、また、いずれか一方を調整した後にもう一方を調整することもできる。

[0169] なお、予め加熱器により重合温度、あるいは、それ以上の温度に調整された重合前駆体および必要に応じて添加成分と二酸化炭素とを反応器3へと供給する場合、重合反応中、反応器3内の温度を重合温度に保つことができれば加熱手段などの温度制御手段4を設けなくてもよい。

[0170] 反応器3内を所定の圧力および温度にした後、マグネチックスターラー9と撹拌子10とにより反応器内を撹拌しながら、光源6から活性エネルギー線透過性の窓5および基材8を通して活性エネルギー線を反応器3内へ照射することにより、光重合反応を行い、活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に、突起部を含



む重合体を形成する。活性エネルギー線は連続照射してもよいし、間欠照射してもよい。活性エネルギー線の照射量を制御することにより、形成される突起部を含む重合体の突起部の高さを制御することが可能である。

[0171] 添加成分の存在下の光重合により形成される突起部を含む重合体は、突起部に選択的に添加成分を含有するものである。

[0172] また、重合中に、さらに重合前駆体および／または添加成分を反応器3へと供給することもできる。このようにして重合する重合前駆体や添加成分の組成を変化させることにより、得られる突起部を含む重合体の組成を、基材表面に対して垂直方向に変化させることができる。

[0173] なお、反応器内を攪拌する攪拌手段は、マグネチックスターラー9および攪拌子10に制限されない。

[0174] また、本発明によれば、基材上の活性エネルギー線が透過した部分に選択的に、突起部を含む重合体を形成することができる。例えば、マスクパターンを介して活性エネルギー線を照射することにより、所望のパターンを有する突起部を含む重合体を形成することができる。この場合、例えば、窓5の外側にマスクパターンを貼り合せたり、窓の形状そのものを所定のパターン形状とすればよい。

[0175] また、光源としてレーザービームを用いることにより、他の光源と比べて光照射領域を絞ることができるため、微細なパターンを有する突起部を含む重合体を形成することが可能になる。また、光源としてレーザービームを用いることにより、他の光源と比べて高強度の光を照射することができ、突起部を含む重合体の突起部の密度ならびにアスペクト(突起部の径に対する高さの比率)の制御がより容易になる。

[0176] 重合反応終了後、減圧弁7により二酸化炭素を放出させ、反応器3内を大気圧程度にまで減圧する。また、未反応の重合前駆体などを除去し、より高純度の重合体を得るために、反応器3内を大気圧よりも低圧に、例えば133Pa以下の真空中にした後、大気圧程度に戻してもよい。反応器3内の温度を常温程度に戻した後、突起部を含む重合体が形成された基材8を反応器3から取り出す。

[0177] 重合反応終了後、超臨界状態または亜臨界状態である高圧状態から急減圧することにより、あるいは、高温・高圧状態から急冷・急減圧することにより、製造した重合体

を発泡させることができる。超臨界流体または亜臨界流体は、重合体内部への浸透力が強く、かつ、均一であるため、このような処理を行うことにより、均一な多孔質体を形成することができる。

[0178] その際、重合体の冷却速度および重合体の減圧速度は適宜決めることができる。重合体の冷却速度および重合体の減圧速度を制御することにより、気孔径を制御することが可能である。重合体の冷却速度および重合体の減圧速度が速いほど、気孔径が大きくなる傾向がある。

[0179] なお、重合後、必要に応じて所定時間、超臨界流体中または亜臨界流体中に重合体を放置し、それから急減圧あるいは急冷・急減圧して重合体を発泡させてもよい。

[0180] 反応器3から取り出した基材上に形成された突起部を含む重合体は、電磁波の照射、光の照射あるいは加熱により、または、それらを複合してポストキュアすることもできる。

[0181] 重合反応終了後に反応器3内から放出させた二酸化炭素は、回収して再利用することができる。

[0182] 以上の重合工程はバッチ式で示したが、連続式や半連続式で重合することもできる。

[0183] また、本発明の重合体の製造方法を実施するために用いる反応器の形状は、図1に示すものに制限されない。例えば、光ファイバー等の光学系を反応器内部に挿設する構成とし、この光学系を通して活性エネルギー線を反応器内に照射することもできる。

[0184] 図2に、本発明の製造方法を実施するために用いる製造装置の他の一例の概略構成図を示す。1〜10は図1と同様の部材である。11および11'は重合前駆体および／または添加成分を入れておく、開閉可能な蓋付きの貯溜部、12および12'は攪拌子(回転子)、13および13'はマグネチックスターラーである。なお、窓5'は設けなくてもかまわない。また、必要に応じて、重合前駆体および／または添加成分の貯溜部は1つだけ設けてもよく、3つ以上設けてもよい。

[0185] 重合前駆体および／または添加成分の貯溜部11および11'は、温度制御手段を有していてもよい。また、貯溜部11、11'内を攪拌する攪拌手段は、マグネチックスタ

ーラー13、13'および攪拌子12、12に制限されない。重合前駆体および／または添加成分の貯溜部11および11'は、内部を攪拌する攪拌手段を有していなくてもよい。

[0186] 図2に示す製造装置は、重合前駆体および／または添加成分を入れておく、開閉可能な蓋付きの貯溜部11および11'、貯溜部11および11'内を攪拌するための攪拌子12および12、マグネチックスターラー13および13'が設けられていること以外は、図1に示す製造装置と同様の構成を有する。

[0187] 図2に示す製造装置により突起部を含む重合体を製造する場合、重合する重合前駆体と必要に応じて添加成分と光重合開始剤とを全て反応器3に入れるのではなく、その一部あるいは全てを貯溜部11および11'に入れる。貯溜部11および11'には、1種の重合前駆体または添加成分を入れてもよいし、2種以上の重合前駆体および／または添加成分を混合して入れてもよい。

[0188] そして、重合開始前あるいは重合中に、必要に応じて、貯溜部の蓋を開け、内部に貯溜されている重合前駆体および／または添加成分を反応器3へと供給する。これにより、重合中に、反応器3内に存在する重合前駆体および添加成分の組成や量を容易に調節することができる。重合前駆体および／または添加成分は、予め加熱器により重合温度に調整した後、反応器3へと供給することもできる。

[0189] その他は、前述した、図1に示す製造装置により重合体を製造する場合と同様にして、突起部を含む重合体を製造することができる。

[0190] 重合前駆体および／または添加成分の貯溜部11および11'は、必要なときにのみ、内部に貯溜されている重合前駆体および／または添加成分を反応系に供給できる構成であれば、蓋を有していなくてもよい。例えば、貯溜する重合前駆体および／または添加成分が高温にしなければ超臨界流体中または亜臨界流体中に溶解・分散しないものである場合には、貯溜部に蓋を設けず、貯溜部を加熱する加熱手段を設ければよい。

[0191] 図2に示す製造装置は、重合中に、重合する重合前駆体および含有させる添加成分の組成を変化させることにより、得られる突起部を含む重合体の組成を基材表面に対して垂直方向に変化させる場合に、特に好適に使用される。

[0192] このようにして本発明の突起部を含む重合体を製造することができる。本発明にお

いては、活性エネルギー線の照射方向に沿って重合体が成長していき、重合体の突起部が形成される。すなわち、通常、基材表面に対して垂直方向に重合体が成長していき、重合体の突起部が形成される。なお、通常、活性エネルギー線の照射時間（重合時間）が長くなると、製造される重合体は突起部を含む重合体から連続膜になる傾向がある。

[0193] 本発明によれば、高さが径の0.1倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の1倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の2倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の3倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の5倍以上である突起部を含む重合体を製造することができる。突起部の径に対する高さの比率の上限は特に限定されないが、例えば、突起部の高さを径の50倍とすることができる。

[0194] また、本発明によれば、高さが10nm以上である突起部を含む重合体、さらには高さが0.5  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには高さが1  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには高さが5  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには高さが10  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには高さが30  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには高さが50  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体を製造することができる。突起部の高さの上限は特に限定されないが、例えば、突起部の高さを500  $\mu\text{m}$ とすることができる。

[0195] 重合体の突起部の高さは、活性エネルギー線の照射量（積算光量）によって調節することができる。重合体の突起部の高さは活性エネルギー線の照射量にほぼ比例するが、活性エネルギー線の照射量が一定量以上になると重合体の突起部の高さはそれ以上には高くなり、突起部の間隔が狭まってきて連続膜化する傾向がある。

[0196] 特に、本発明によれば、突起部の高さが径の0.1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10nm以上である突起部を含む重合体、さらには突起部の高さが径の1倍以上であり、かつ、突起部の高さが1  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体、さらには突起部の高さが径の5倍以上であり、かつ、突起部の高さが50  $\mu\text{m}$ 以上である突起部を含む重合体を製造することができる。このように、径に対して高さが大きく、しかも、高

さが高い突起部を含む重合体は、従来、モノマー等の重合前駆体を重合することによっては得られていなかった。

- [0197] 突起部を含む重合体の突起部の表面密度は特に限定されないが、本発明によれば、例えば突起部の表面密度が $0.01$ 個/ $\text{nm}^2$ 以上、さらには $0.1$ 個/ $\text{nm}^2$ 以上の高い表面密度で突起部を含む重合体を基材上に形成することが可能である。また、突起部を含む重合体の突起部の低密度化も可能であり、突起部の表面密度を例えば $0.001$ 個/ $\mu\text{m}^2$ とすることができる。
- [0198] ここで、突起部を含む重合体が突起状の重合体である場合、突起部の表面密度とは、基材表面における突起状の重合体の密度のことをいう。
- [0199] 本発明によれば、重合反応を行うのと同時に、基材上に、突起部を含む重合体を形成することができる。重合する重合前駆体および添加成分は適宜選択することができ、しかも、得られる突起部を含む重合体は、径に対して高さが大きく、かつ、高さが高い突起部を含むものである。
- [0200] また、前述の通り、選択する基材によっては形成される突起部を含む重合体を基材から容易に剥離することができるので、例えば、1種以上の添加成分を含有する1個以上の突起を有する樹脂フィルムとして得ることもできる。
- [0201] さらに、本発明においては、重合する重合前駆体および含有させる添加成分の組成を変化させることにより、あるいは、重合中に圧力および温度の少なくとも一方を変動させることにより、得られる突起部を含む重合体の組成を基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。
- [0202] 以上のように、本発明によれば、例えば、種々の添加成分を含有する突起部を含む重合体を得ることができる。しかも、得られる突起部を含む重合体は、径に対して高さが大きく、かつ、高さが高い突起部を含むものである。さらには、組成が基材表面に対して垂直方向に変化している突起部を含む重合体を得ることもできる。
- [0203] そのため、本発明によれば、様々な物性や機能を有する突起部を含む重合体を得ることができる。本発明の突起部を含む重合体は、特にその特異な形態から、様々な用途への適用が期待され、また、新規な機能構造体の実現も期待される。
- [0204] 例えば、添加成分として有機パラジウム錯体を含有する突起部を含む重合体は、N

i等の無電解メッキに使用することが可能である。添加成分(有機金属錯体)とメッキする金属との組み合わせは有機パラジウム錯体とNiとに限定されるものではなく、適宜決めることができる。

- [0205] また、添加成分を種々の薬効成分とすることにより、例えば、粒状の薬剤を製造することが可能である。
- [0206] さらに、本発明の突起部を含む重合体は、その特異な形態を活かし、重合する重合前駆体および必要に応じて添加成分を適宜選択して、人工腎臓、人工肺などの人工臓器や、血漿浄化材料などに適用することが可能である。
- [0207] また、添加成分として有機白金錯体などの有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を焼成して金属化し、特異的な微細構造を有する金属膜(金属酸化物の膜も含む)を形成することもできる。焼成後の金属膜は、焼成前の有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体の形状をほぼ維持しており、多孔質の構造を有している。
- [0208] 金属膜を形成するための焼成条件は、添加成分である有機金属錯体の種類などに応じて適宜決めることができる。例えば、有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を空気などの酸素含有ガス中、250〜2000℃で5分〜48時間焼成することにより、金属膜を形成することができる。通常、焼成温度は300℃以上が好ましく、また、1700℃以下が好ましい。一方、通常、焼成時間は10分間以上が好ましく、また、5時間以下が好ましい。
- [0209] このようにして得られる金属膜もまた、様々な用途への適用が期待される。例えば、本発明により得られる酸化チタン膜、あるいは、酸化チタンと白金などの貴金属とから成る膜は、高活性の光触媒、特に高活性の環境浄化用光触媒として期待される。
- [0210] また、添加成分として有機白金錯体、有機パラジウム錯体などの有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を還元処理して有機金属錯体を金属に、金属の種類によっては金属酸化物にし、金属および／または金属酸化物を含有する、突起部を含む重合体を形成することもできる。
- [0211] 金属および／または金属酸化物を含有する、突起部を含む重合体を形成するための還元処理方法および還元処理条件は、特に限定されず、添加成分である有機金属錯体の種類などに応じて適宜決めることができる。

- [0212] 還元処理方法としては、例えば、有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を、還元剤を含有する溶液中に浸漬する方法や、有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を還元性ガスと接触させて気相還元する方法などが挙げられる。
- [0213] 有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を、還元剤を含有する溶液中に浸漬する方法においては、使用する還元剤は、添加成分である有機金属錯体を還元して金属に、あるいは、金属酸化物にすることができるものであれば特に制限されない。還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ジメチルアミンボラン(DMAB)、トリメチルアミンボラン(TMAB)、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、これらの各化合物の誘導体や、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩などが挙げられる。また、還元剤として、 $\text{FeSO}_4$ 等の第一鉄塩、次亜リン酸ソーダ等のリン酸水素金属塩、硫酸ヒドロキシルアミン、ハイドロサルファイトなども挙げられる。
- [0214] 還元剤を含有する溶液は、通常、水溶液とするが、還元剤を溶解するための溶媒は水に限定されない。還元剤を溶解するための溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、エチルエーテル、ヘキサン、ベンゼン、メチレンクロライド、ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどが挙げられる。
- [0215] 還元剤を含有する溶液中の還元剤濃度は、通常、0.003〜0.1モル/リットル程度とする。還元剤を含有する溶液中の還元剤濃度が0.003モル/リットル以上であれば、還元反応の速度がより十分に速くなる。還元剤を含有する溶液中の還元剤濃度は、0.005モル/リットル以上が好ましい。一方、還元剤を含有する溶液中の還元剤濃度が0.1モル/リットル以下であれば、析出した金属の脱落をより十分に抑制することができる。
- [0216] 還元処理温度は、通常、20〜90℃程度とすればよい。還元処理温度は25℃以上が好ましく、また、80℃以下が好ましい。還元処理時間は、通常、1〜10分程度とすればよい。還元処理時間は2分間以上が好ましく、また、5分間以下が好ましい。
- [0217] 有機金属錯体を含有する突起部を含む重合体を還元性ガスと接触させて気相還元する方法においては、使用する還元性ガスは、添加成分である有機金属錯体を還

元して金属に、あるいは、金属酸化物にすることができるものであれば特に制限されない。還元性ガスとしては、例えば、水素ガス、ジボランガス等などが挙げられる。

- [0218] 還元処理温度、還元処理時間などの還元処理条件は、使用する還元性ガスの種類、添加成分である有機金属錯体の種類などに応じて適宜決めることができる。例えば、還元性ガスとして水素ガスを用いる場合には、水素ガス気流中、30〜300℃程度の温度で、5〜60分間程度処理すればよい。
- [0219] 還元処理温度は、処理する重合体や基材の耐熱性、添加成分である有機金属錯体の還元されやすさ等を考慮して適宜決めればよい。
- [0220] 還元処理は、通常、少なくとも重合体の表面に存在する有機金属錯体がほぼ完全に還元されるまで行なわれるが、必要に応じて、その前に途中で還元処理を止めてもよい。
- [0221] このようにして得られる金属および／または金属酸化物を含有する、突起部を含む重合体は、例えば、メッキ下地として利用することができる。
- [0222] また、本発明によれば、微細な凹凸構造や深い凹凸構造を有する基材上にでも、均一に、添加成分を含有する突起部を含む重合体を形成することが可能である。例えば、本発明によれば、マイクロリアクターと呼ばれる直径が数十 $\mu\text{m}$ の微小反応器内のコーティングも可能である。
- [0223] また、本発明によれば、基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分に選択的に、添加成分を含有する突起部を含む重合体を形成することができる。そのため、所望の微細パターンを有する、添加成分を含有する突起部を含む重合体を形成することが可能である。
- [0224] 本発明の特定サイズの突起部を含む重合体は、その特異な形態に起因して、優れた撥水機能を有している。例えば、水との接触角が90°以上、さらには100°以上の極めて高い撥水性(超撥水性)を有する突起部を含む重合体を得ることができる。水との接触角は、測定温度20℃で、被測定対象物である重合体膜の表面上に純水を一滴(15 $\mu\text{l}$ )滴下し、滴下後10秒後に、その水滴形状を顕微鏡などで観察して、水滴が重合体膜と接触する角度を測定することにより求める。
- [0225] このような優れた撥水性を有する重合体(膜)は、水や油を弾き、その表面に付着し



た物質を容易に除去できることから、自動車、船舶、航空機などのウインドーガラス、台所設備、台所用品、入浴設備、洗面設備、鏡、パラボナアンテナ、その他様々な分野で広く用いられている。

- [0226] 本発明の突起部を含む重合体の撥水機能は、その特異な形態に起因するものである。すなわち、本発明の突起部を含む重合体は、重合体の組成に関わらず、高い撥水性を有するものである。従って、本発明によれば、その用途に適した組成の重合体(膜)に優れた撥水機能を持たせることが可能である。
- [0227] また、本発明の突起部を含む重合体は、その特異な形態に起因して、優れた粘着機能をも有している。本発明の突起部を含む重合体は、粘着剤、粘着シートとして様々な分野で用いることができる。
- [0228] また、本発明の突起部を含む重合体は、優れた吸着機能をも有している。本発明の突起部を含む重合体は、吸着剤や分離膜(ガス分離膜など)として様々な分野で用いることができる。
- [0229] より具体的には、本発明の突起部を含む重合体は、その特異な形態を活かし、重合する重合前駆体を適宜選択して、DNAの検出・選別(DNAセンサー)に利用することが可能である。
- [0230] また、本発明の突起部を含む重合体は、重合する重合前駆体を適宜選択して、ディスプレイのバックライト導光・散乱板に適用することも可能である。
- [0231] また、蒸着やメッキなどの公知の方法により、本発明の突起部を含む重合体上に金属膜を形成することもできる。金属膜は、金属単体に限られず、合金であつてもよく、また、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物などであつてもよい。
- [0232] 本発明の突起部を含む重合体上に金属膜あるいは金属酸化物膜を形成したものは、電子銃などに適用することが可能である。この電子銃は、例えば、ディスプレイなどに用いることができる。
- [0233] また、本発明の突起部を含む重合体から金属膜を公知の方法により剥離し、得られた金属膜を樹脂の押出し成形の金型とすることもできる。
- [0234] また、本発明によれば、微細な凹凸構造や深い凹凸構造を有する基材上にでも、均一に突起部を含む重合体を形成することが可能である。例えば、本発明によれば

、マイクロリアクターと呼ばれる直径が数十 $\mu\text{m}$ の微小反応器内のコーティングも可能である。

[0235] また、ナノ粒子や他の添加剤が均一に分散した突起部を含む重合体を形成することも可能であり、例えば、着色膜や蛍光膜を形成することもできる。

[0236] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0237] [実施例1]

反応器内壁に設けられた凹部の底に石英耐圧窓を有する、容積 $30\text{cm}^3$ の耐圧反応器に、重合前駆体としてポリエーテルビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ化学工業株式会社製、MIA-200)0.872gと、添加成分として有機白金錯体[(1,5-シクロオクタジエン)ジメチル白金(II)]0.026gとを仕込んだ。次に、反応器内を攪拌しながら、二酸化炭素をボンベ圧(約7MPa)で反応器内に導入した後、 $35^\circ\text{C}$ に昇温し、さらに二酸化炭素を反応器内の圧力が30MPaになるように加圧ポンプで導入して超臨界状態とした。重合前駆体であるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルの仕込み濃度は3.5質量%であった。

[0238] 圧力30MPa、温度 $35^\circ\text{C}$ で1時間攪拌した後、光源として石英ファイバーを装着した超高圧水銀灯を用い、反応器の外から石英耐圧窓を介して反応器内へ紫外線を照射量が $10\text{J}/\text{cm}^2$ となるように照射した。このときの紫外線の照射条件は、照射強度 $33\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射時間303秒間とした。照射した紫外線の波長は254〜436nmの範囲である。その結果、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。

[0239] 紫外線照射後、120分間かけて徐々に二酸化炭素を反応器外に放出し、反応器内を大気圧にまで減圧した。

[0240] XMA(X線マイクロアナライザー)により、得られた突起部を含む重合体のPt面分析を行った。得られた突起部を含む重合体のSEM写真(上図)と、XMA Pt像(下図)とを図3に示す。図3の下図、XMA Pt像において、白い部分がPtである。その結果、突起部を含む重合体において、突起部はPtの濃度が高いことが分かった。すなわち、添加成分である有機白金錯体を含有する突起部を含む重合体が形成され

たことが分かった。

[0241] また、得られた突起部を含む重合体を空气中、450℃で5時間焼成し、Ptを金属化した。得られた金属Pt膜のSEM写真を図4に示す。焼成後の金属Pt膜は、焼成前の有機白金錯体を含有する突起部を含む重合体の形状を止めており、多孔質であった。

[0242] [実施例2]

マスクパターンを石英耐圧窓の外側に貼り合わせ、このマスクパターンを介して紫外線を反応器内へ照射した以外は実施例1と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓の紫外線が透過した部分上に、マスクパターンが転写された、有機白金錯体を含有する突起部を含む重合体が形成された。

[0243] [実施例3]

実施例1と同様にして光重合を行い、添加成分である有機白金錯体を含有する突起部を含む重合体を得た。

[0244] 得られた突起部を含む重合体を、室温で、0.3%NaBH<sub>4</sub>水溶液に浸漬し、還元処理した。0.3%NaBH<sub>4</sub>水溶液に浸漬して約2分後に、突起部を含む重合体の表面上に金属白金が析出した。

[0245] [実施例4]

添加成分を有機パラジウム錯体(パラジウムアセトネート)とした以外は実施例1と同様にして光重合を行い、添加成分である有機パラジウム錯体を含有する突起部を含む重合体を得た。

[0246] 得られた突起部を含む重合体を、室温で、0.3%NaBH<sub>4</sub>水溶液に浸漬し、還元処理した。そして、純水で洗浄した後、この突起部を含む重合体を、40℃(313K)で、2分間、攪拌しながら濃硫酸(濃度:50mL/L)に浸漬し、メッキをするための触媒活性化を行った。そして、この突起部を含む重合体を濃硫酸中から取り出し、純水で洗浄した。

[0247] 次に、5Lビーカーに、無電解銅メッキ用水溶液[奥野製薬工業製、OPC700A(濃度:100mL/L)と奥野製薬工業製、OPC700B(濃度:100mL/L)との混合水溶液]を入れ、上記の突起部を含む重合体を、室温で、60分間、空気を槽内にバブリ

ングさせながら攪拌しながら、この無電解銅メッキ用水溶液に浸漬し、銅メッキ処理した。そして、この突起部を含む重合体を無電解銅メッキ用水溶液から取り出し、純水で洗浄した。

[0248] 続いて、5Lビーカーに、無電解銅メッキ用水溶液[奥野製薬工業製、OPCカップーT1(濃度:60mL/L)と奥野製薬工業製、OPCカップーT2(濃度:12mL/L)と奥野製薬工業製、OPCカップーT3(濃度:100mL/L)との混合水溶液]を入れ、上記の突起部を含む重合体を、60℃(333K)で、120分間、攪拌および空気を槽内にバブリングさせながら攪拌しながら、この無電解銅メッキ用水溶液に浸漬し、銅メッキ処理した。そして、この突起部を含む重合体を無電解銅メッキ用水溶液から取り出し、室温で、純水中で5分間、メタノール中で10分間、超音波洗浄した。

[0249] このようにして銅メッキ処理した、突起部を含む重合体は、外観上、重合体表面に、フクレのない均一なメッキ膜(メッキ層の厚み:2 $\mu$ m)が形成されていた。

[0250] [実施例5]

反応器内壁に設けられた凹部の底に石英耐圧窓を有する、容積30cm<sup>3</sup>の耐圧反応器に、重合前駆体としてポリエーテルビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ化学工業株式会社製、MIA-200)0.872gを仕込んだ。次に、反応器内を攪拌しながら、二酸化炭素をボンベ圧(約7MPa)で反応器内に導入した後、35℃に昇温し、さらに二酸化炭素を反応器内の圧力が30MPaになるように加圧ポンプで導入して超臨界状態とした。重合前駆体であるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルの仕込み濃度は3.5質量%であった。

[0251] 圧力30MPa、温度35℃で1時間攪拌した後、光源として石英ファイバーを装着した超高圧水銀灯を用い、反応器の外から石英耐圧窓を介して反応器内へ紫外線を照射量が1J/cm<sup>2</sup>となるように照射した。このときの紫外線の照射条件は、照射強度33mW/cm<sup>2</sup>で照射時間30.3秒間とした。照射した紫外線の波長は254〜436nmの範囲である。その結果、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。

[0252] 紫外線照射後、120分間かけて徐々に二酸化炭素を反応器外に放出し、反応器内を大気圧にまで減圧した。得られた突起部を含む重合体のSEM写真を図5に示

す。

[0253] [実施例6]

紫外線の照射条件は、照射強度 $33\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射時間152秒間として、紫外線の照射量を $5\text{J}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例5と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。得られた突起部を含む重合体のSEM写真を図6に示す。

[0254] [実施例7]

紫外線の照射条件は、照射強度 $33\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射時間303秒間として、紫外線の照射量を $10\text{J}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例5と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。得られた突起部を含む重合体のSEM写真を図7に示す。

[0255] また、協和界面化学社製、接触角測定装置 CA-X150を用い、温度 $20^\circ\text{C}$ 、湿度55%の条件下で、重合体膜の表面上に純水を一滴( $15\mu\text{l}$ )滴下し、滴下後10秒後に、その水滴形状を観察して、水滴が重合体膜と接触する角度を測定して、得られた突起部を含む重合体の水接触角を測定した。その結果、得られた突起部を含む重合体の水接触角は $109.9^\circ$ であった。一方、同じ重合前駆体(大日本インキ化学工業株式会社製、MIA-200)を重合して得られた連続膜の水接触角は $90^\circ$ であった。本発明の突起部を含む重合体は、同じ組成の連続膜と比べて、高い撥水性を有していた。なお、得られた突起部を含む重合体の撥水性は、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)と同等であった。

[0256] [実施例8]

マスクパターンを石英耐圧窓の外側に貼り合わせ、このマスクパターンを介して紫外線を反応器内へ照射した以外は実施例7と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓の紫外線が透過した部分上に、マスクパターンが転写された突起部を含む重合体が形成された。

[0257] [参考例1]

紫外線の照射条件は、照射強度 $33\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射時間1515秒間として、紫外線の照射量を $50\text{J}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例5と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、重合体膜が形成された。

[0258] 得られた重合体膜のSEM写真を図8に示す。また、得られた重合体膜の模式的断面図を図9に示す。21は基材(石英耐圧窓)、22は重合体膜である。参考例1で得られた重合体膜は、実施例7で得られた突起部を含む重合体と比べて、多孔質な連続膜化が進行していた。

[0259] なお実施例5〜7において、突起部のサイズは図5〜7に示される通りであり、具体的には、突起部の高さは約 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 、各突起部の高さは各径の約 $0.1\sim 10$ 倍であった。

#### 産業上の利用可能性

[0260] 本発明によれば、様々な物性や機能を有する突起部を含む重合体や、特異的な微細構造を有する金属および／または金属酸化物を主成分とする膜を得ることができる。例えば、医用材料、医薬用材料、分離機能材料、センサー材料、触媒材料など、様々な用途への適用が期待される。また、新規な機能構造体の実現も期待される。

[0261] また、本発明によれば、径に対して高さが大きく、しかも高さが高い突起部を含む重合体を得ることができ、例えば、撥水材料、粘着材料、吸着材料、分離機能材料、センサー材料、ディスプレイ用材料、医用材料など、様々な用途への適用が期待される。また、新規な機能構造体の実現も期待される。

## 請求の範囲

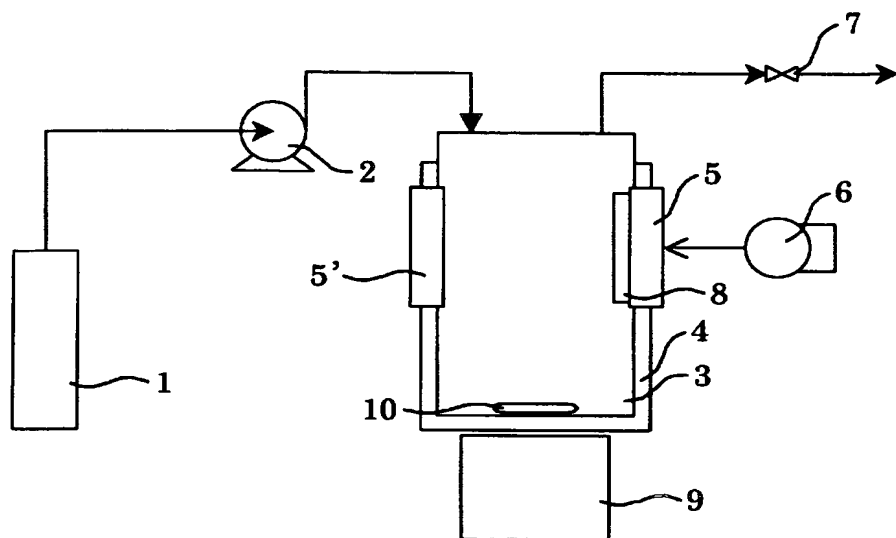
- [1] 超臨界流体中または亜臨界流体中において、活性エネルギー線の照射により、不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を含む1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、突起部を含む重合体を製造することを特徴とする重合体の製造方法。
- [2] 超臨界流体または亜臨界流体が、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素である請求項1に記載の重合体の製造方法。
- [3] 超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に、突起部を含む重合体を形成する請求項1に記載の重合体の製造方法。
- [4] 活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより、不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を含む1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に、突起部を含む重合体を形成する請求項3に記載の重合体の製造方法。
- [5] 前記活性エネルギー線を、マスクパターンを介して前記活性エネルギー線透過基材に照射することにより、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に突起部を含む重合体を形成する請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [6] 超臨界流体中または亜臨界流体中において、1種以上の、重合体の機能を追加するための添加成分の存在下、活性エネルギー線の照射により、不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を含む1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記添加成分を含有する、突起部を含む重合体を製造することを特徴とする重合体の製造方法。
- [7] 添加成分が、1種以上の有機金属錯体である請求項6に記載の重合体の製造方法。  
。
- [8] 添加成分が、1種以上の有機白金錯体である請求項7に記載の重合体の製造方法。  
。
- [9] 突起部の高さが、その突起部の径の0.1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10n

m以上である突起部を含む重合体。

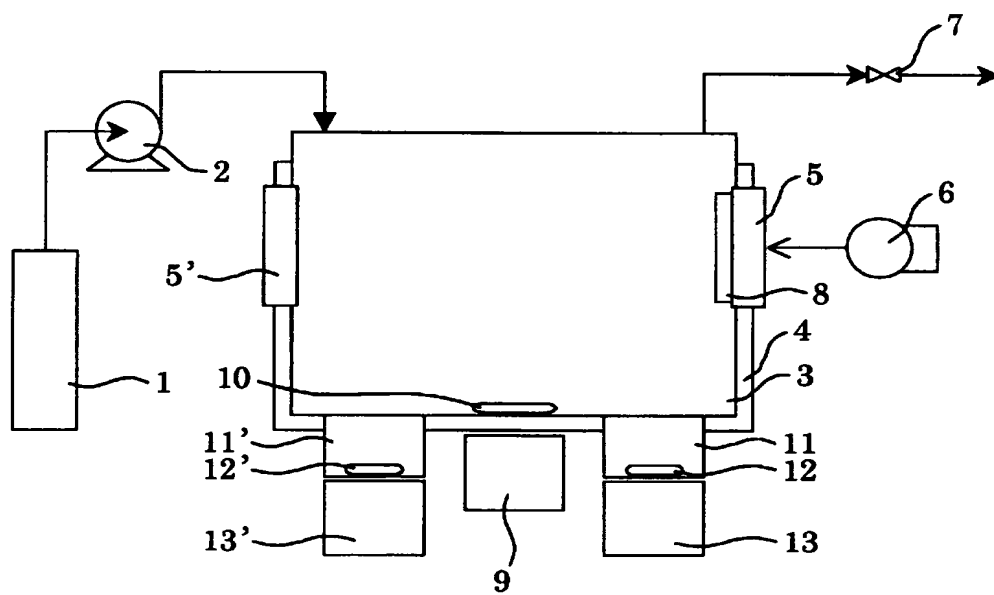
- [10] 突起部の高さが、その突起部の径の1倍以上である請求項9に記載の重合体。
- [11] 突起部の高さが1  $\mu$  m以上である請求項9に記載の重合体。
- [12] 撥水機能を有する請求項9に記載の重合体。
- [13] 水との接触角が90° 以上である請求項12に記載の突起部を含む重合体。
- [14] 基材上に、請求項9に記載の突起部を含む重合体を有する構造体。
- [15] 1種以上の、重合体の機能を追加するための添加成分を含有する、突起部を含む重合体。
- [16] 突起部の高さが突起部の径の0.1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10nm以上である請求項15に記載の重合体。
- [17] 基材上に、請求項15に記載の突起部を含む重合体を有する構造体。
- [18] 添加成分が、1種以上の有機金属錯体である請求項15に記載の重合体。
- [19] 請求項18に記載の突起部を含む重合体を還元処理することにより製造される、金属および／または金属酸化物を含有する、突起部を含む重合体。
- [20] 請求項18に記載の突起部を含む重合体を焼成することにより製造される、金属および／または金属酸化物を主成分とする膜。



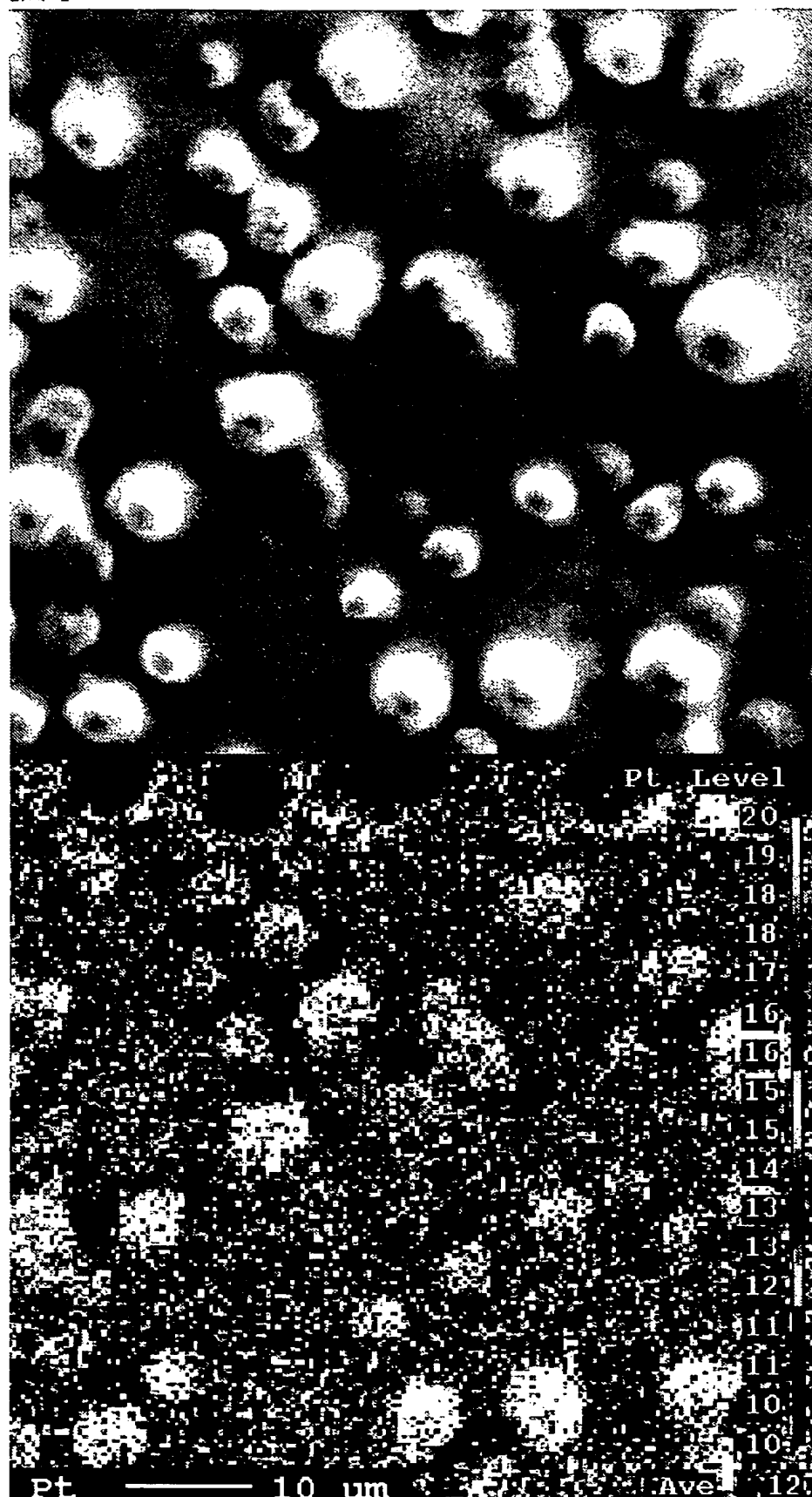
[図1]



[図2]

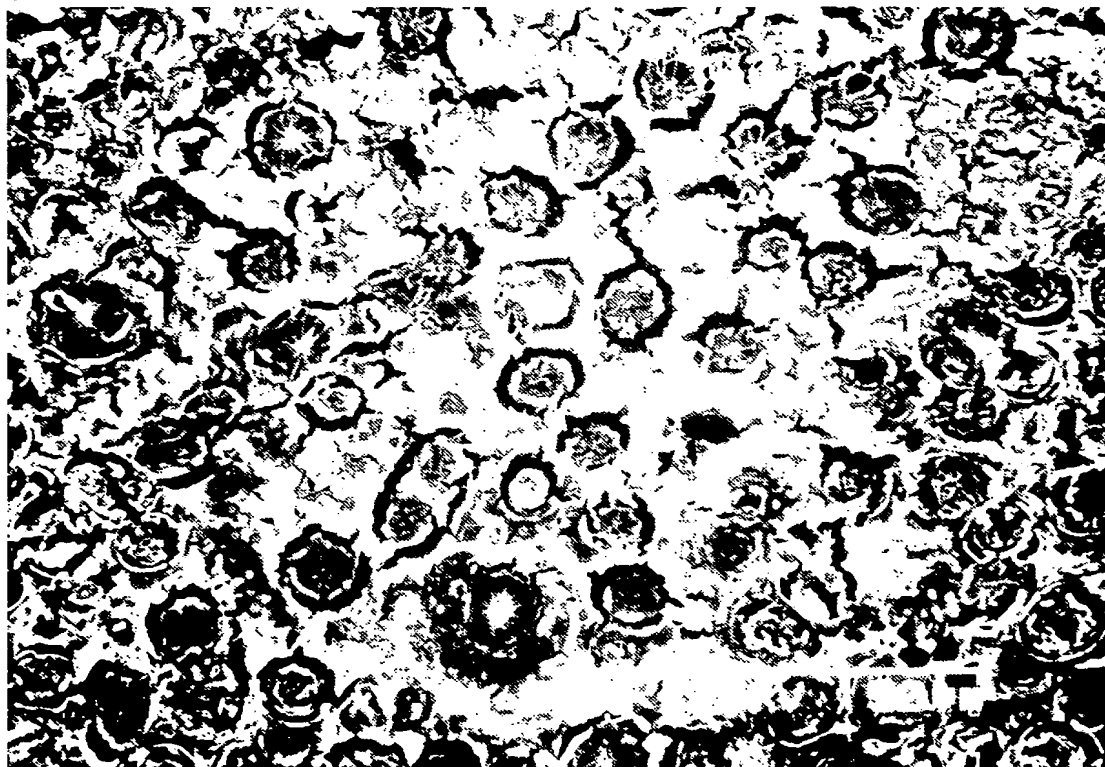


[図3]

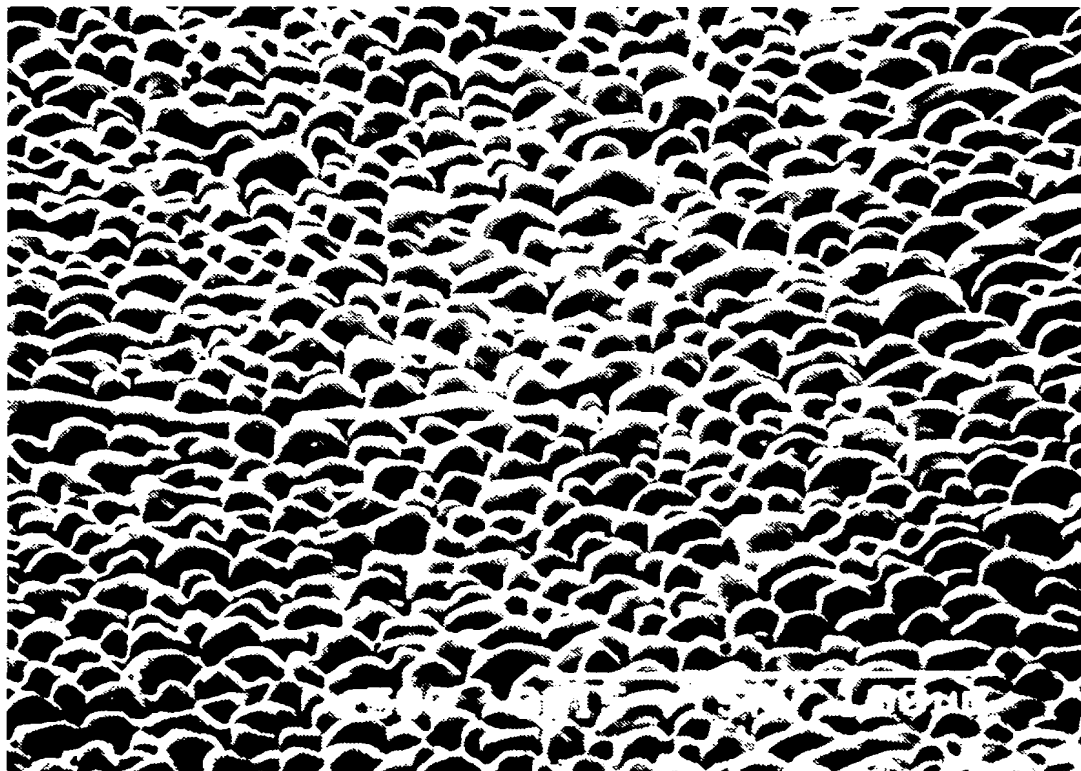


BEST AVAILABLE COPY

[図4]

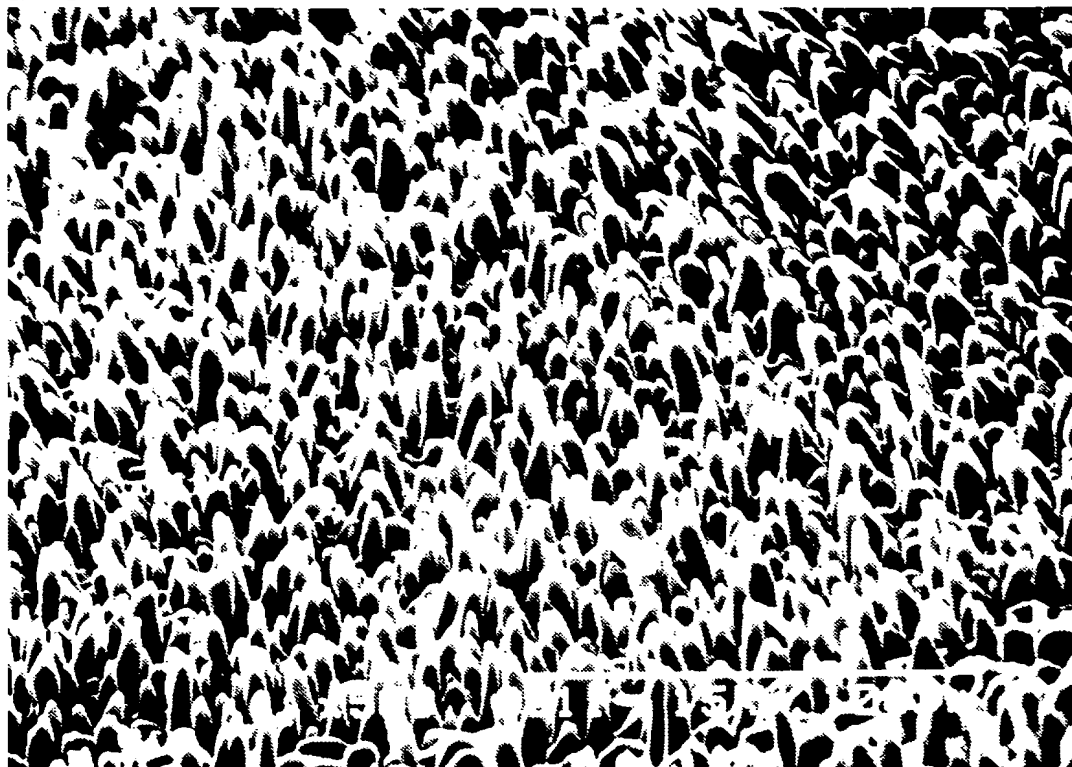


[図5]

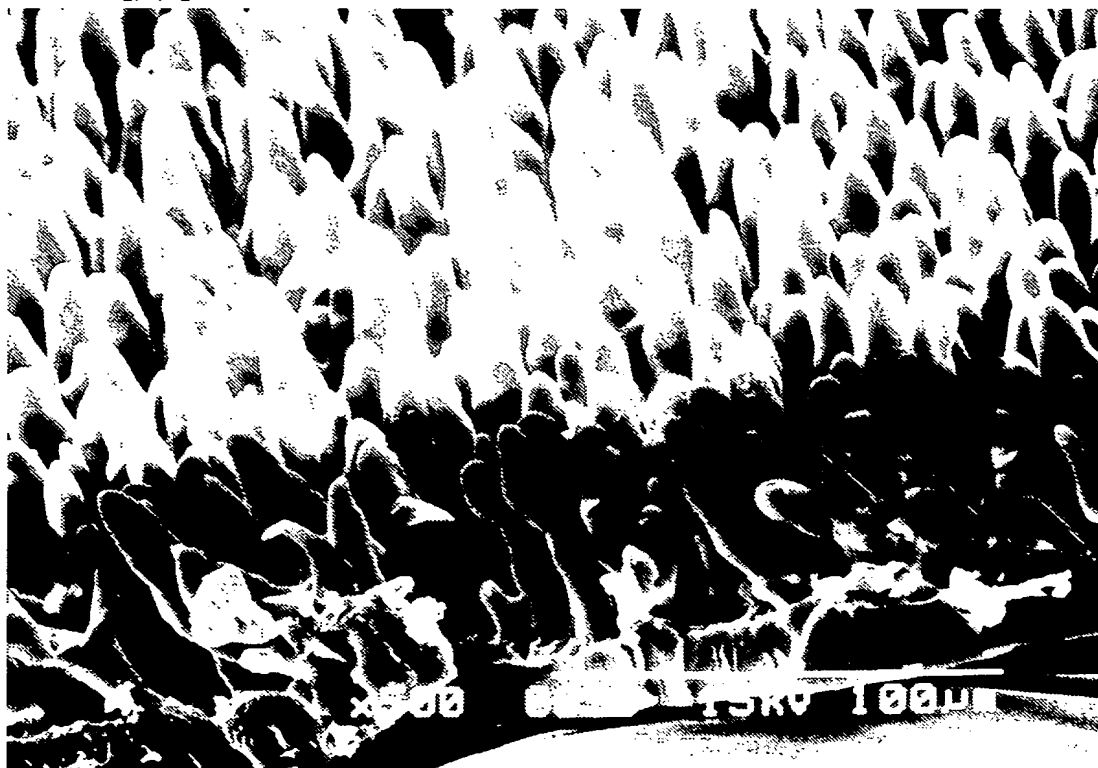


UNAVAILABLE COPY

[図6]

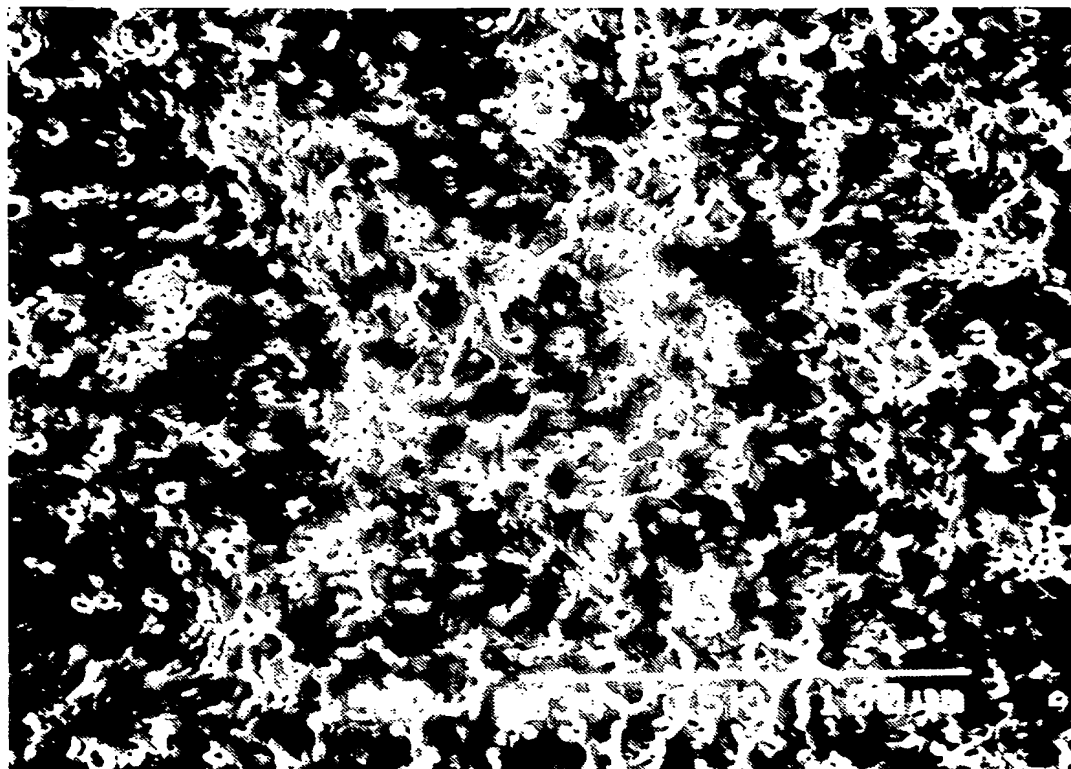


[図7]

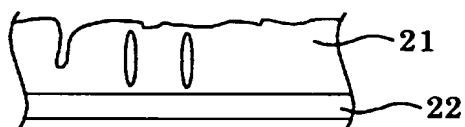


NOT AVAILABLE COPY

[図8]



[図9]



COPIES AVAILABLE ON

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019331

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F299/00, C08F2/46, C08F20/00, C08F22/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F299/00-299/08, C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70,  
C08F22/00-22/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-145971 A (Japan Science and Technology Corp.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0015] (Family: none)	9-11, 14
X	JP 5-117481 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), Claims; Par. No. [0059] (Family: none)	9-14
X	JP 2000-251676 A (Canon Inc.), 14 September, 2000 (14.09.00), Claims; Par. Nos. [0183] to [0185] (Family: none)	15-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 March, 2005 (24.03.05)Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-277987 A (Tayca Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	15-20
X	JP 2003-128409 A (Ube Industries, Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. No. [0061] & EP 1244165 A2 & US 2002132159 A1	15-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019331

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-8 is directed to a process for producing a polymer having juts from a photocurable compound having two or more unsaturated bonds in accordance with a specified procedure.

The invention of claims 9-14 is directed to a polymer having juts per se not limited by the above compound and above process.

The invention of claims 15-20 is directed to a polymer having juts and containing an additive component per se not limited by the above compound and above process.

It does not appear that these constitute one invention or a group of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept.  
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019331

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, it is apparent that the inventions of claims 1-20 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C08F299/00, C08F2/46, C08F20/00, C08F22/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F299/00-299/08, C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70, C08F22/00-22/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-145971 A (科学技術振興事業団) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲, 【0003】, 【0015】 (ファミリーなし)	9-11, 14
X	JP 5-117481 A (旭硝子株式会社) 1993. 05. 14, 特許請求の範囲, 【0059】 (ファミリーなし)	9-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
24. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

3 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-251676 A (キャノン株式会社) 2000. 09. 14, 特許請求の範囲, 【0183】 - 【0185】 (ファミリーなし)	15-20
X	JP 2003-277987 A (テイカ株式会社) 2003. 10. 02, 特許請求の範囲, 【0010】 (ファミリーなし)	15-20
X	JP 2003-128409 A (宇部興産株式会社) 2003. 05. 08, 特許請求の範囲, 【0061】 &EP 1244165 A2&US 2002132159 A1	15-19

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8に記載された発明は不飽和結合を2個以上有する光硬化性化合物を用い、特定の方法により突起部を含む重合体を製造する方法の発明である。

請求の範囲9-14に記載された発明は、上記化合物及び上記製造方法の限定がない、突起部を含む重合体自体の発明である。

請求の範囲15-20に記載された発明は、上記化合物及び上記製造方法の限定がない、添加成分を含有する突起部を含む重合体自体の発明である。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成する用に連関している一軍の発明であるとも認められない。

よって、請求の範囲1-20に記載された発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。